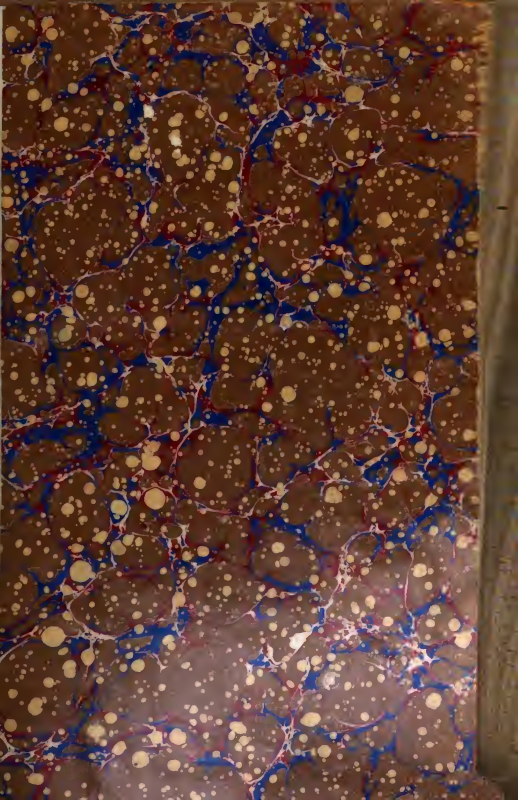


Annalen der Physik

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



1906.

N. 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 20 HEFT 1.

DES GANZEN REIMS 236, BANDS 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

(Ausgegeben am 11. Mai 1906.)

Inhalt.

	Seite
1. <u>Emil Kohl. Über eine Erweiterung der Stefnischen Entwicklung des elektromagnetischen Feldes für bewegte Medien</u>	1
2. <u>G. Bakker. Zur Theorie der Kapillarschicht. II</u>	35
3. <u>O. Lehmann. Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle</u>	63
4. <u>O. Lehmann. Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle</u>	77
5. <u>Friedr. Kohlrausch. Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Wasser</u>	87
6. <u>F. Kohlrausch und F. Henning. Das Leitvermögen wässriger Lösungen von Radiumbromid</u>	96
7. <u>W. Voigt. Über die sogenannte innere konische Refraktion bei pleochroitischen Kristallen</u>	108
8. <u>E. Dorn. Heliumröhren mit elektrolytisch eingeführtem Natrium und Kalium</u>	127
9. <u>C. Fredenhagen. Spektralanalytische Studien</u>	133
10. <u>Harald Schering. Der Elster-Geitel'sche Zerstreuungsapparat und ein Versuch quantitativer absoluter Zerstreuungsmessung</u>	174
11. <u>W. Voigt. Erwiderung</u>	196
12. <u>A. Einstein. Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption</u>	199
13. <u>Adolf Heydweiller. Über die Thomason'sche Magnetisierungswärme; Entgegnung auf eine Bemerkung des Hrn. E. Warburg</u>	207

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Berlin N.W. 7, Neue Wilhelmstr. 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in **den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.**

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes **recht genau** anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „**Fortschritten der Physik**“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagshandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagshandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagshandlung gestattet.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 20.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 20.

DER GANZEN REIHE 325. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDEREN VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINEM PORTRÄT UND SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

Inhalt.

Vierte Folge. Band 20.

Sechstes Heft.

Seite

1. Emil Kohl. Über eine Erweiterung der Stefanschen Entwicklung des elektromagnetischen Feldes für bewegte Medien	1
2. G. Bakker. Zur Theorie der Kapillarschicht. II	35
3. O. Lehmann. Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle	63
4. O. Lehmann. Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle	77
5. Friedr. Kohlrausch. Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Wasser.	87
6. F. Kohlrausch und F. Henning. Das Leitvermögen wässriger Lösungen von Radiumbromid	96
7. W. Voigt. Über die sogenannte innere konische Refraktion bei pleochroitischen Kristallen	108
8. E. Dorn. Heliumröhren mit elektrolytisch eingeführtem Natrium und Kalium	127
9. C. Fredenhagen. Spektralanalytische Studien	183
10. Harald Schering. Der Elster-Geitel'sche Zerstreuungsgesetz und ein Versuch quantitativer absoluter Zerstreuungsmessung	174
11. W. Voigt. Erwiderung	196
12. A. Einstein. Zur Theorie der Lichterzeugung u. Lichtabsorption	199
13. Adolf Heydweiller. Über die Thomsonsche Magnetisierungswärme; Entgegnung auf eine Bemerkung des Hrn. E. Warburg	207

Ausgegeben am 11. Mai 1906.

Siebtentes Heft.

1. H. Sieveking. Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladung in Gasen	209
2. Theodor Lohnstein. Zur Theorie des Abtropfens mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten durch Tropfversuche	237

	Seite
3. E. Gehrcke und O. von Baeyer. Über die Anwendung der Interferenzpunkte an planparallelen Platten zur Analyse feinsten Spektrallinien. (Hierzu Taf. I u. II.)	269
4. R. Gans. Zur Elektronenbewegung in Metallen	293
5. B. Walter. Das Spektrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes. (Hierzu Taf. III, Figg. 1—4.)	327
6. Mathias Cantor. Die Strahlung des schwarzen Körpers und das Dopplersche Prinzip	333
7. F. v. Lerch. Trennungen des Radiums C vom Radium B	345
8. Clemens Schaefer und Max Langwitz. Zur Theorie des Hertzchen Erregers und über Strahlungsmessungen an Resonatoren	355
9. M. Laue. Zur Thermodynamik der Interferenzerscheinungen	365
10. H. Demmer. Über den lichtelektrischen Effekt und das Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, Helium und Wasserstoff	379
11. A. Kälähne. Über Schallgeschwindigkeitsmessungen mit der Resonanzröhre	398
12. L. Bergfeld. Über Beziehungen zwischen der Zug- und Druck-Festigkeit	407
13. Carl Forch und Paul Nordmeyer. Die spezifische Wärme des Chroms, Schwefels und Siliciums, sowie einiger Salze zwischen -185° und Zimmertemperatur	423
14. K. E. Guthe. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers	429

Ausgegeben am 1. Juni 1906.

Achstes Heft.

1. Franz Koláček. Über die Polarisation der Grenzlinien der totalen Reflexion	433
2. Ernst Lecher. Zur Theorie der Thermoelektrizität	480
3. Fritz Fischer. Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der Wasserstoffokklusion	503
4. S. Berliuer. Über das Verhalten des Gußeisens bei langsamen Belastungswechseln	527
5. R. Küh und T. Retschinsky. Photometrische und spektral-photometrische Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck. (Hierzu Taf. IV, Figg. 1—3.)	563
6. J. Zenneck. Der Quecksilberstrahlunterbrecher als Umschalter	584
7. W. Holtz. Verschiedene Methoden zur Prüfung der Zimmerlufterlektrizität	587
8. W. Holtz. Ein schönes Vorlesungsexperiment über Kraftlinien	591
9. H. Rnhens. Emissionsvermögen und Temperatur des Auerstrumpfes bei verschiedenem Cergehalt	593
10. John Koch. Über die Energieentwicklung und den scheinbaren Widerstand des elektrischen Funkens	601
11. Theodor Lohnstein. Zur Theorie des Abtropfens. Nachtrag und weitere Belege	606

	Seite
12. S. Mikola. Über eine neue Methode zur Erzeugung von Schwingungsfiguren und absoluten Bestimmung der Schwingungszahlen	619
13. A. Einstein. Das Prinzip von der Erhaltung der Schwerpunktsbewegung und die Trägheit der Energie	627
14. August Becker. Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches	634
15. W. Kaufmann. Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Konstitution des Elektrons“	639

Ausgegeben am 26. Juni 1906.

Neuntes Heft.

Paul Drude. Nachruf. (Mit Porträt.)

1. Emil Kohl. Über den Unipolareffekt einer leitenden magnetischen Kugel	641
2. Erich Marx. Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen; Experimentaluntersuchung	677
3. Hans Lehmann. Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. L. Pfaundler: „Über die dunklen Streifen, welche sich auf den nach Lippmanus Verfahren hergestellten Photographien sich überdeckender Spektren zeigen (Zenkersche Streifen)“. (Hierzu Taf. V.)	723
4. E. Warburg und G. Leithäuser. Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden	734
5. E. Warburg und G. Leithäuser. Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft	743
6. E. Warburg und G. Leithäuser. Über den Einfluß der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft	751
7. B. Strasser und J. Zenneck. Über phasewechselnde Oberschwingungen	759
8. W. Rogowski. Theorie der Resonanz phasewechselnder Schwingungen	766
9. Géza Zemplén. Über die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen	783
10. Friedrich Kohlrausch. Über die Bestimmung einer Kapillarkonstante durch Abtropfen	798
11. S. Nakamura. Über die Wirkung einer permanenten mechanischen Ausdehnung auf die optischen Konstanten einiger Metalle	807
12. K. v. Mosengeil. Phosphoreszenz von Stickstoff und von Natrium	833
13. E. Waetzmann. Zur Frage nach der Objektivität der Kombinationstöne	887
14. A. Garbasso. Zur Geschichte der multiplen Resonanz.	846

Ausgegeben am 20. Juli 1906.

Zehntes Heft.

	Seite
1. E. Take. Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher ferromagnetisierbarer Manganlegierungen	849
2. H. Bechhold und J. Ziegler. Niederschlagsmembranen in Gallerte und die Konstitution der Gelatinegallerte. (Hierzu Taf. VI, Figg. 1—3.)	900
3. A. Joffé. Elastische Nachwirkung im kristallinen Quarz	919
4. G. Bakker. Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes und die Abweichung vom Pascalschen Gesetz in der Kapillarschicht	981
5. Otto Schönrock. Über die Breite der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip	995
6. Eberhard Kempken. Experimentaluntersuchungen zur Konstitution permanenter Magnete	1017
7. Erich Regener. Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper	1033
8. H. Boas. Bemerkung zu der Arbeit von Hrn. J. Zenneck: Der Quecksilberstrahlunterbrecher als Umschalter	1047

Ausgegeben am 14. September 1906.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel	I u. II. Gehrcke und von Baeyer.
„	III. Walter, Figg. 1—4.
„	IV. Küch und Retschinsky, Figg. 1—3.
„	V. Lehmann.
„	VI. Bechhold und Ziegler, Figg. 1—3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 20.

1. *Über eine Erweiterung der Stefanschen Entwicklung des elektromagnetischen Feldes für bewegte Medien; von Emil Kohl.*

In drei anderwärts veröffentlichten Arbeiten¹⁾ hat der Verfasser den Versuch unternommen, die Feldgleichungen der Maxwellschen Theorie für ruhende Körper in der ihnen von Boltzmann²⁾ gegebenen Gestalt aus der älteren Theorie auf Grund jener Entwicklungen abzuleiten, welche ihrem Wesen nach von Stefan³⁾ herrühren. In der vorliegenden Veröffentlichung werden im Anschlusse an die oben genannten drei Arbeiten die Betrachtungen für den Fall eines bewegten Mittels erweitert. Es wird sich zeigen, daß die Weiterführung der Stefanschen Gleichungen auf Formeln führt, welche mit den von Abraham⁴⁾ aus der Elektronentheorie abgeleiteten vollständig übereinstimmen, obwohl der Ausgangspunkt ein wesentlich verschiedener ist und auf der älteren Anschauung von der Kontinuität des elektrischen Agens beruht; die Untersuchungen erfordern hierbei in keiner Weise die Einführung neuer, in der älteren Theorie nicht schon enthaltener Vorstellungen. Der früheren Darstellung entsprechend wurde auf die Anwendung der Vektoranalyse verzichtet und die Cartesianische Form sowie die von Boltzmann und Stefan angewendete Bezeichnungsweise beibehalten.

1) E. Kohl, Monatshefte f. Mathem. u. Phys. XII. Jahrg. p. 239 bis 264. 1901; XIII. Jahrg. p. 156—184. 1902; XIV. Jahrg. p. 58—73. 1903.

2) L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes, II. Bd. Leipzig 1893.

3) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 70. Abt. II. p. 589—644. 1874.

4) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II. Teil, Elektromagnetische Theorie der Strahlung. Leipzig 1905.

Eine besondere Erwähnung erfordert bloß die Differentiation nach der Zeit, welche, wenn es sich um ruhende Punkte im Äther handelt, mit $\partial./\partial t$ bezeichnet werden soll, während das Zeichen $d./dt$ angewendet wird, wenn sich die betrachteten Punkte mit dem Mittel fortbewegen; es gilt dann die Beziehung

$$(1) \quad \frac{d.}{dt} = \frac{\partial.}{\partial t} + \left[\frac{\partial.}{\partial x} c_x + \frac{\partial.}{\partial y} c_y + \frac{\partial.}{\partial z} c_z \right].$$

I. Grundvorstellungen über das elektrische Agens.

Sie sind im allgemeinen den genannten drei Arbeiten entnommen, auf welche bezüglich der Einzelheiten verwiesen werden muß, und sollen hehufs einer bequemerem Übersicht kurz zusammengestellt werden. Die Elektrizität wird als ein den Raum kontinuierlich erfüllendes Agens vorausgesetzt, dem eine gewisse Dichte σ zugeschrieben wird. Der ganze Raum sei als mit Elektrizität erfüllt gedacht, wobei es dahingestellt bleiben soll, ob man nicht den ruhenden Äther unmittelbar als neutrale Elektrizität zu betrachten hat. Der neutrale Zustand soll dadurch gekennzeichnet sein, daß beim Fehlen äußerer Kräfte an jeder Stelle des Raumes gleichviel positive und negative Elektrizität vorhanden ist und sich gleichsam deckt; dieses Agens wird demnach wie in der älteren Theorie als dualistisch vorausgesetzt. Auch die Materie ist mit diesem Agens erfüllt, wobei jedoch die Frage, ob in ihr die Elektrizität dieselbe Dichte wie im Äther besitzt, dahingestellt bleibe. Die Haupteigenschaften dieses Agens sind seine *Unzusammen-drückbarkeit* und seine *Unzerstörbarkeit*, und zwar für jeden seiner Bestandteile; diese Eigenschaften hängen mit der Einführung des Begriffes der elektrischen Dichte zusammen, welcher jedoch von dem in der Mechanik der Materie auftretenden gleichgenannten Begriffe wesensverschieden ist. Die elektrischen Vorgänge bestehen darin, daß die neutrale Elektrizität durch gewisse Kräfte, welche *Feldkräfte* genannt werden sollen, in den Zustand der Bewegung oder einer eigentümlichen Art von Spannung versetzt werden kann und dann ihrerseits selbst wieder infolge eines nicht näher bekannten Mechanismus die im nächsten Absatze zu besprechenden Feldkräfte ausübt. Als weitere Eigenschaft möge angenommen werden, daß die

positive und die negative Elektrizität durch die Wirkung dieser Feldkräfte mit gleicher Stärke, aber in entgegengesetzter Richtung beeinflusst wird; wenn sich hierbei eine Verschiedenheit des Verschiebungsweges ergibt, so wird dies äußeren Gründen, und zwar dem Vorhandensein eines materiellen Trägers zugeschrieben; es wird sich zeigen, daß jene Fälle, wo diese Möglichkeit eintritt, keine Ausnahme von den allgemeinen Formeln bilden. Was endlich die Erscheinungen des Magnetismus betrifft, so soll entsprechend den Ergebnissen der zweiten Arbeit vorausgesetzt werden, daß sie durch die Anwesenheit von Molekularströmen bedingt werden, welche durch die Feldkräfte aus ihrer regellosen Lage in eine bestimmte, dort näher untersuchte Anordnung gebracht werden, wovon im dritten Absatze noch eingehender gesprochen werden wird.

II. Die Arten der elektrischen Bewegung und der Feldkräfte.

Es lassen sich drei Formen der elektrischen Bewegung unterscheiden, die *dielektrische Verschiebung*, die *Leitungsströmung* und die *ponderomotorische Bewegung*.

Unter *dielektrischer Verschiebung* wird jene Bewegung verstanden, bei welcher unter dem Einflusse gewisser Kräfte die in einem Raumteilchen befindlichen ungleichnamigen Elektrizitäten in entgegengesetzter Richtung um die Wegstrecke mit den Komponenten $\pm f$, $\pm g$, $\pm h$ verschoben werden und nach dem Aufhören dieser Kräfte wieder in ihre frühere Lage zurückzukehren streben, oder aber, wenn sie daran gehindert werden, im verschobenen Zustande eine Art elastischer Spannung ausüben. Die diese Verschiebungen hervorrufenden Kräfte sollen als *elektrisierende Kräfte* bezeichnet werden. Von den Verschiebungswegen f , g , h sei vorausgesetzt, daß sie proportional der auf die Masseneinheit der Elektrizität wirkenden elektrisierenden Kraft S mit den Komponenten P , Q , R seien, demnach $f = CP$ etc. ist, worin C eine von der materiellen Beschaffenheit des Mittels abhängige Größe bedeutet. Es werde ferner der Begriff der *dielektrischen Verschiebung* eingeführt, indem damit die Gesamtmenge der verschobenen Elektrizität, also die Produkte σf , σg , σh bezeichnet werden sollen; es ist dann $\sigma f = \sigma CP$ etc., oder, da sich σC nach den Entwicklungen der dritten Arbeit in der Gestalt $D/4\pi$ darstellen

läßt, wo D eine dort näher auseinandergesetzte, wohldefinierte physikalische Bedeutung besitzt,

$$(2) \quad \sigma f = \frac{D}{4\pi} P, \quad \sigma g = \frac{D}{4\pi} Q, \quad \sigma h = \frac{D}{4\pi} R;$$

die Größe D wurde die *Dielektrizitätskonstante* des Mittels genannt. Es ist hierbei zu beachten, daß wegen der dualistischen Auffassung der Elektrizität und wegen der Annahme von der gleichen Beeinflussung beider Elektrizitäten durch dieselbe wirkende Kraft die gesamte dielektrische Verschiebung nach den Achsen eigentlich durch die Summen

$$(+\sigma. +f) + (-\sigma. -f) = 2\sigma f \text{ etc.}$$

bestimmt ist. Um den Faktor 2 in den Formeln zu vermeiden, kann man die Gleichungen (2) beibehalten, aber die Kraftkomponenten in ihnen doppelt so groß nehmen. Es läßt sich dies so aussprechen, daß man mit S nunmehr die auf die Masseneinheit der neutralen Elektrizität wirkende Kraft bezeichnet und darunter die Summe der absoluten Beträge der auf die Masseneinheit der beiden ungleichnamigen Elektrizitäten wirkenden elektrisierenden Kräfte versteht.

Als *Leitungsstrom* sei jene Bewegung verstanden, bei welcher die ungleichnamigen Elektrizitäten absolut leicht verschiebbar sind, jedoch nach dem Aufhören der wirkenden Kräfte unter dem Einflusse von Gegenkräften seitens der Materie, welche als Leitungswiderstand wirken, sofort zur Ruhe kommen, ohne daß hierbei Kräfte elastischer Natur auftreten würden. Die Kräfte, welche die Bewegung des Leitungsstromes bewirken, seien *elektromotorische Kräfte* genannt und zerfallen in zwei Bestandteile: erstens tritt die elektrisierende Kraft hier selbst als elektromotorische auf, da ja die Wirkung einer Kraft nicht von ihr, sondern von der Bewegungsmöglichkeit des von ihr beeinflussten Systems abhängt; zweitens gibt es Kräfte, welche von Vorgängen herrühren, deren elektromagnetische Natur zurzeit noch unbewiesen ist und durch deren Wirkung chemische, thermische oder mechanische Energie in elektrische übergeführt wird; sie sollen als *elektromotorische Kräfte* im engeren Sinne bezeichnet werden und ihre Komponenten mögen X , Y , Z heißen. Die Komponenten der gesamten, auf die Masseneinheit der Elektrizität wirkenden elektro-

motorischen Kraft E_x, E_y, E_z besitzen also für ruhende Mittel die Gestalt

$$(3) \quad E_x = P + X, \quad E_y = Q + Y, \quad E_z = R + Z.$$

Wenn die beiden genannten Bewegungsmöglichkeiten zusammen auftreten, wie bei einem Halbleiter, so ist die einfachste und hier zugrunde gelegte Annahme die, daß ein Teil der an die Materie gebundenen Elektrizität mit der Dichte σ_1 sich wie ein vollkommen elastisches Mittel verhält und dielektrische Verschiebungen ausführt, während ein zweiter Teil mit der Dichte σ_2 unbeschränkt beweglich ist und Veranlassung zu den Leitungsströmen gibt.

Was endlich die *ponderomotorische Bewegung* betrifft, so folgt ihr Vorhandensein schon aus den Gleichungen der Maxwell'schen Theorie für ruhende Mittel, indem sich aus der Änderung des elektrodynamischen Strompotentials bei der Bewegung zweier Leitungsströme auf das Auftreten einer Kraft schließen läßt, welche senkrecht zur sogenannten magnetischen Kraft und zur Stromrichtung wirkt und die sichtbare Bewegung des Leiters veranlaßt. Man kann in Verallgemeinerung dieses Ergebnisses den Satz aussprechen, daß im elektromagnetischen Felde auf jedes bewegte elektrische Teilchen eine Kraft wirkt, welches es senkrecht zum magnetischen Vektor und zur Bahnrichtung mit einer der Geschwindigkeit des Teilchens proportionalen Kraft zu bewegen strebt; sie soll als *ponderomotorische Kraft* bezeichnet werden. Wenn die Komponenten des magnetischen Vektors aller vorhandenen Ströme A, B, Γ heißen und k_r die Quotienten der Bahngeschwindigkeit des Teilchens durch die Lichtgeschwindigkeit bedeuten, so besitzen die Komponenten der auf die Masseneinheit der bewegten Elektrizität wirkenden ponderomotorischen Kraft Ξ, H, Z die Gestalt

$$(4) \quad \Xi = B k_x - \Gamma k_y, \quad H = \Gamma k_x - A k_z, \quad Z = A k_y - B k_z.$$

III. Die Gesamtströmung; Bedeutung der Magnetisierungszahl.

Wenn sich die positive Elektrizität mit den Geschwindigkeitskomponenten u_1, v_1, w_1 , die negative mit u_2, v_2, w_2 bewegt, so sollen als Komponenten i_x, i_y, i_z der Stromstärke die Summen $\sigma u_1 - \sigma u_2, \sigma v_1 - \sigma v_2, \sigma w_1 - \sigma w_2$ verstanden werden;

unter *Stromstärke* an einer bestimmten Stelle des Raumes sei hierbei diejenige Elektrizitätsmenge verstanden, welche in der Zeiteinheit durch die im Raume als absolut ruhend gedachte Flächeneinheit geht. Hieraus ergibt sich, daß für den typischen Fall des Stromes, wo sich die beiden ungleichnamigen Elektrizitäten in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, die Komponenten i_x , i_y , i_z den Wert $2\sigma u$, $2\sigma v$, $2\sigma w$ besitzen. Ferner sieht man, daß gemäß dieser Definition die Stromstärke ungeändert bleibt, wenn die Geschwindigkeit um dieselbe GröÙe c etwa dadurch geändert wird, daß das Stromteilchen an der Bewegung seines Trägers teilnimmt. Die Grundeigenschaft der Strömung besteht darin, daß sie an allen Stellen des Raumes geschlossen ist, daß also die Gleichung besteht:

$$(5) \quad \frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0.$$

Diese Gleichung folgt unmittelbar aus den Grundeigenschaften der Unzusammendrückbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elektrizität, und soll auch für bewegte Mittel ihre Geltung beibehalten.

In der zweiten bezogenen Arbeit wurde gezeigt, daß alle Erscheinungen des Magnetismus dadurch erklärt werden können, daß Elementarströme im Raume und im Mittel vorhanden sind, welche unter dem Einflusse der ponderomotorischen Kräfte der gegebenen Ströme gerichtet werden und sich solenoidförmig um diese anlegen. Wenn also die Komponenten der gegebenen Ströme i_x , i_y , i_z heißen, so sind jene der Solenoidströme

$$\overline{M-1} i_x, \quad \overline{M-1} i_y, \quad \overline{M-1} i_z,$$

so daß ein Gesamtstrom mit den Komponenten

$$I_x = M i_x, \quad I_y = M i_y, \quad I_z = M i_z$$

entsteht. Wenn der von den gegebenen Strömen erzeugte magnetische Vektor die Komponenten α , β , γ besitzt, so bringen diese Solenoidströme einen Vektor mit den Komponenten

$$(M-1)\alpha, \quad (M-1)\beta, \quad (M-1)\gamma$$

hinzu, so daß der Gesamtvektor die Komponenten

$$A = M\alpha, \quad B = M\beta, \quad \Gamma = M\gamma$$

aufweist; die Größe M wurde *Magnetisierungszahl* genannt. Es ließ sich ferner der Satz beweisen, daß die Induktionswirkung und die ponderomotorische Wirkung der gegebenen Ströme infolge der Anwesenheit der gerichteten Elementarströme das M -fache von jener im freien Äther ist, da die erzeugten Solenoidströme den gleichen Sinn wie die gegebenen Ströme haben. Endlich wurde gezeigt, daß für die magnetischen Vektoren die Beziehungen

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0, \\ \text{b) } \frac{\partial}{\partial x} (M-1 \alpha) + \frac{\partial}{\partial y} (M-1 \beta) + \frac{\partial}{\partial z} (M-1 \gamma) = 0, \\ \text{c) } \frac{\partial}{\partial x} M \alpha + \frac{\partial}{\partial y} M \beta + \frac{\partial}{\partial z} M \gamma = 0 \end{array} \right.$$

gelten, daß also weder freie, noch wahre magnetische Massen entstehen.

IV. Folgerungen aus der Bedeutung der Dielektrizitätskonstante.

In der dritten Abhandlung wurde aus der Gleichung (5) der Satz bewiesen, daß eine wahre Elektrizitätsmenge e_w in einem gleichartigen Mittel eine Wirkung ausübt, welche im Zustande der Ruhe durch das Coulombsche Gesetz gegeben ist und ihrer Größe nach von der Natur des Mittels abhängt. Unter einem wahren Elektrizitätsteilchen e_w wird hierbei jene elektrische Menge verstanden, welche an einer Stelle des Raumes allein vorhanden ist, während die ungleichnamige Elektrizität durch die Wirkung gewisser Kräfte weggebracht wurde; in welcher Weise dies mit der Annahme von der Unzusammendrückbarkeit der Elektrizität in Einklang zu bringen ist, wird in den Schlußbemerkungen noch kurz erwähnt werden. In den folgenden Betrachtungen soll wie in der älteren Theorie dem Teilchen e_w eine selbständige Existenz zugeschrieben werden; man wird aber zu beachten haben, daß das Vorhandensein von e_w durch gewisse Verschiebungskräfte bedingt ist und daß dieser Begriff eben dazu dienen soll, diese Kräfte durch eine bestimmte Vorstellung zu versinnlichen. Im Einklange mit den älteren Vorstellungen ließ sich diese Abhängigkeit so

deuten, daß sich an das wahre elektrische Teilchen infolge der dielektrischen Verschiebung eine ungleichnamige elektrische Schichte im Betrage $-\overline{D-1}(e_w/D)$ anlegt und den entsprechenden Teil von e_w unwirksam macht, wodurch dann bloß der Rest

$$e_w \left[1 - \frac{D-1}{D} \right] = \frac{e_w}{D} = e_f$$

als fernwirkende, das heißt *freie* Elektrizität auftritt; die Menge $\overline{D-1}(e_w/D) = e_g$ wurde *gebundene* Elektrizität, die Verhältniszahl D zwischen der wahren und freien Elektrizität, bez. ihrer Wirkungen nach außen, *Dielektrizitätskonstante* genannt. Die Ausdehnung der Untersuchungen für die Wirkung bewegter elektrischer Massen in einem ruhenden Mittel ergab den Satz, daß die Dielektrizitätskonstante diese Bedeutung auch für diesen Fall beibehält (Boltzmann-Festschrift 1904, p. 678—686). Da nach (2) die erzeugte dielektrische Verschiebung proportional der wirkenden Kraft ist, so folgt hieraus, daß die Dielektrizitätskonstante auch gleichzeitig das Verhältnis der dielektrischen Verschiebungen im Mittel und im freien Äther angibt.

Aus dieser Vorstellung lassen sich einige bemerkenswerte Folgerungen ziehen, wenn man die erste Grundannahme macht, daß der *freie Äther absolut ruht und die in ihm enthaltene Elektrizität fest mit ihm verbunden ist*, also überall die gleiche und unveränderliche Dichte σ_A besitzt.

Wenn sich das Teilchen e_w im freien Äther befindet, also $D = 1$ ist, so ergibt sich aus der obigen Beziehung $e_w = e_f$, $e_g = 0$, das heißt, im freien Äther entsteht keine gebundene Elektrizität; es ist dies eigentlich der Ausdruck dafür, daß man die wahren elektrischen Massen eben durch ihre Fernwirkung im freien Äther mißt. Hieraus muß man schließen, daß die Menge $-\overline{D-1}(e_w/D)$ aus dem Körper selbst stammt. Da nach der obigen Betrachtung die Ausscheidung der ungleichnamigen Schichte in unmittelbarer Nähe der Oberfläche O des wahren Teilchens erfolgt, so läßt sich annehmen, daß der Verschiebungsweg s_M der gebundenen Elektrizität sehr klein ist, weshalb das Produkt $\sigma_M s_M O$ die aus dem Körper stammende Menge der gebundenen Elektrizität angibt; σ_M ist hierbei die Dichte der dem Körper angehörigen Elektrizität. Was nun

diese Elektrizität betrifft, so ist klar, daß sie sich mit dem Mittel bewegen muß, da sonst der Körper bei seiner Bewegung Elektrizität im Raume aufnehmen oder solche zurücklassen müßte, was gegen die Annahme von der Unveränderlichkeit der elektrischen Dichte im freien Äther verstieße. Es wurde ferner in einer anderen Arbeit (Ann. d. Phys. 12. p. 842—848. 1903) der Satz bewiesen, daß die wahre Elektrizität bei ihrer Bewegung in einem ruhenden Mittel keine Änderung ihrer Größe erfährt; es wurde dies unmittelbar durch Berechnung der von dem bewegten Teilchen ausgeübten elektrisierenden Kraftkomponenten P, Q, R und Bildung des Integrales

$$\int P dy dz + Q dx dz + R dx dy = \int S dO$$

über eine geschlossene Fläche gezeigt, wofür sich der Wert $4\pi\sigma_w/D$ ergab; hieraus folgt sofort, daß das Integral

$$\int D S dO = 4\pi e_w$$

von der Geschwindigkeit unabhängig ist. Man kann ganz dieselben Betrachtungen auch für ein bewegtes Mittel durchführen, da die Größe von P, Q, R in einem Punkte des Raumes nicht davon abhängt, ob sich dieser Punkt bewegt, und auch nicht davon, ob sich dort freier Äther oder Materie befindet. Man gelangt dann ganz zu demselben Ergebnisse, wenn man die Voraussetzung macht, daß sich die Dielektrizitätskonstante D durch die Bewegung des Mittels nicht ändert; diese Voraussetzung soll als zweite Grundannahme eingeführt werden. Wenn man also das Teilchen e_w samt dem Mittel bewegt, so muß nach diesem Satze sowohl e_w als auch e_f ungeändert bleiben, da e_f denselben Wert beibehält. Hieraus folgt, daß im Produkte $\sigma_M s_M O$ der Verschiebungsweg auch bei der Bewegung der Mittels konstant bleibt. Es möge nun die dritte Grundannahme gemacht werden, daß die dielektrische Verschiebung im freien Äther bei Wirkung derselben Kraft durch die Bewegung des gleichzeitig sich dort befindenden Mittels keine Beeinflussung erfährt. Dann läßt sich folgende Überlegung anstellen. Es besteht die Dichte σ der Elektrizität in dem von dem Mittel eingenommenen Raume offenbar aus der

Summe der Dichten $\sigma_A + \sigma_M$, ferner die Gesamtverschiebung σs aus der Summe der Einzelverschiebungen $\sigma_A s_A + \sigma_M s_M$. Das Verhältnis der beiden letzteren Summanden läßt sich aber einfach dadurch bestimmen, daß man es für das ruhende Mittel bildet, da nach den gemachten Annahmen die beiden Summanden auch bei der Bewegung des Mittels ihre Größe beibehalten. Für ein ruhendes Mittel ist aber

$$\frac{\sigma s}{\sigma_A s_A} = \frac{\sigma_A s_A + \sigma_M s_M}{\sigma_A s_A} = D, \quad \text{also} \quad \frac{\sigma_M s_M}{\sigma_A s_A} = D - 1.$$

Nimmt man an, daß eine elektrisierende Kraft S vorhanden sei, so ist $\sigma_A s_A = S/4\pi$, demnach ist die dielektrische Verschiebung, welche dieselbe Kraft in der dem Mittel angehörigen Elektrizität hervorruft, durch $\sigma_M s_M = (D - 1/4\pi)S$ gegeben.

Es läßt sich demnach folgender Satz aussprechen, welcher allen folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt werden soll:

Die gesamte dielektrische Verschiebung in dem von einem Mittel eingenommenen Raume besteht aus zwei Teilen; der erste Teil $\sigma_A s_A$ wird in der absolut ruhenden Elektrizität des Äthers hervorgerufen, während der zweite Teil $\sigma_M s_M$ in der Elektrizität des Mittels stattfindet und mit ihr an der Bewegung des Mittels teilnimmt. Wenn hierbei mit S die auf die Masseneinheit wirkende elektrisierende Kraft bezeichnet wird, so gilt die Beziehung

$$\sigma_A s_A = \frac{1}{4\pi} S \quad \text{und} \quad \sigma_M s_M = \frac{D-1}{4\pi} S.$$

Es wird sich jedoch später zeigen, daß der Ausdruck für die elektrisierende Kraft an derselben Stelle verschieden ist, je nachdem es sich um den freien Äther oder um die Elektrizität des Mittels handelt.

Diese Untersuchungen sind von jeder besonderen Annahme über das Dichtenverhältnis σ_A/σ_M vollkommen unabhängig, da weder die Dichte σ noch der Verschiebungsweg s für sich allein auftritt, sondern überall das untrennbare Produkt σs , die dielektrische Verschiebung, in Betracht kommt.

Wenn die Dielektrizitätskonstante eine Funktion der Koordinaten ist, so entsteht nach den Ausführungen der dritten Arbeit durch die dielektrischen Verschiebungen an jeder Stelle

des Mittels wahre und somit auch freie Elektrizität, welche als Flächenbelegung an den aneinander grenzenden Ebenen der Elementarparallelepipede betrachtet werden kann, in die das Mittel zerlegt gedacht wird.

V. Die Gleichungen für die elektrisierenden Kräfte; Aufstellung der ersten Hauptgleichung der Theorie.

Die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes für ruhende Mittel wurden aus dem Stefanschen Satze für die Größe der elektrisierenden Kräfte unter Zuziehung der Gleichung (5) gewonnen. Es hat sich nun gezeigt (Boltzmann-Festschrift 1904, 678—686), daß sich auch die Feldgleichungen bewegter elektrischer Massen im ruhenden Mittel in der Stefanschen Form darstellen ließen. Es konnte der Satz ausgesprochen werden, daß jede elektrische Masse e_w eine elektrisierende Kraft ausübt, welche aus zwei Teilen besteht: einer dem Coulombschen Gesetze gehorchenden Fernwirkung aller durch die Anwesenheit des Teilchens bedingter fernwirkenden Massen, welche von seiner Bewegung ganz unabhängig ist, und aus einer durch den Stefanschen Satz bestimmten Induktionswirkung der durch die Bewegung des Teilchens bedingten Ströme, welche aus dem Konvektionsstrom der bewegten Elektrizität, den erzeugten Verschiebungsströmen und den gerichteten Solenoidströmen des Mittels zusammengesetzt sind.

Es liegt nun nahe, dem Stefanschen Gesetze auch für bewegte Mittel allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben. Denn seine Aussage hängt gar nicht von der etwaigen Bewegung des Punktes (x_0, y_0, z_0) ab, auf welchen die Wirkung ausgeübt wird, sondern sie gibt unmittelbar die elektrisierende Kraft an, welche auf die an dieser Stelle befindliche Masseneinheit der neutralen Elektrizität wirkt. Man wird also annehmen können, daß deren Komponenten P, Q, R durch die Stefanschen Gleichungen

$$(7) \quad P = - \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{2c^2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{I_x}{r} dt \text{ etc.}$$

dargestellt werden, wobei die Beziehungen bestehen:

$$(8) \quad 4\pi I_z = \frac{\partial B}{\partial z} - \frac{\partial \Gamma}{\partial y} \text{ etc.};$$

hieraus ergibt sich, daß (7) auch in der Gestalt:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} P = & -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial}{\partial z} \int \frac{B}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{\Gamma}{r} d\tau \right] \\ & = -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial F}{\partial t} \text{ etc.} \end{aligned} \right.$$

geschrieben werden kann, worin die Vektoren F , G , H durch die Ausdrücke

$$F = \frac{1}{4\pi} \int \frac{I_z}{r} d\tau = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\partial}{\partial z} \int \frac{B}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{\Gamma}{r} d\tau \right] \text{ etc.}$$

dargestellt werden.

Hierbei muß auf einen Umstand aufmerksam gemacht werden. Das Zeichen $\partial/\partial t$ wurde gesetzt, um anzudeuten, daß der Punkt (x_0, y_0, z_0) als fest anzunehmen ist und bloß die Ströme und die darauf bezüglichen Koordinaten von der Zeit unabhängig sind. Man kann nun die Integration über den ganzen unendlichen Raum in doppelter Weise vornehmen: entweder man betrachtet die Änderung der Stromteilchen an den einzelnen festen Punkten (x, y, z) des Raumes und faßt daher r als die konstanten Radienvektoren derselben auf, oder man verfolgt die Stromteilchen während ihrer Bewegung und hat dann auch die zugehörigen Radienvektoren als zeitlich sich ändernde Funktionen anzunehmen. Man kann leicht zeigen, daß die beiden so gebildeten Summen, über den ganzen unendlichen Raum erstreckt, gleich groß sind, wenn die Bewegung des Mittels eine gewisse Bedingung erfüllt. Nach der ersten Regel gebildet, kann das Integral in der Gestalt

$$\int \frac{\partial i_r}{\partial t} d\tau$$

geschrieben werden, während es nach der zweiten die Form

$$\int \frac{\partial i_r}{\partial t} d\tau + \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_r}{r} \right) c_x + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{i_r}{r} \right) c_y + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{i_r}{r} \right) c_z \right] d\tau$$

besitzt. Die partielle Integration des in der Klammer stehenden Ausdruckes liefert aber mittels des Kontinuitätsprinzipes

$$- \int \frac{i_r}{r} \left[\frac{\partial c_x}{\partial x} + \frac{\partial c_y}{\partial y} + \frac{\partial c_z}{\partial z} \right] d\tau.$$

Wenn man also

$$(9) \quad \frac{\partial c_x}{\partial x} + \frac{\partial c_y}{\partial y} + \frac{\partial c_z}{\partial z} = 0$$

setzt, so stimmen beide Summen überein. Diese Bedingung sagt aber, daß sich das Mittel ohne Dichtenänderung bewegen muß; falls sie nicht gelten würde, wäre sowohl D wie die später einzuführende Größe L (das Leitungsvermögen) nicht nur Funktion von x, y, z , sondern auch von t , ein Fall, der aus den vorliegenden Untersuchungen ausgeschlossen werden soll.

Außer dieser elektrisierenden Kraft gibt es noch eine zweite, welche durch die Bewegung des Mittels hervorgerufen wird und die darin ihren Grund hat, daß bei bewegtem Mittel die ponderomotorischen Kräfte eine dielektrische Verschiebung hervorrufen. Betrachtet man nämlich die Geschwindigkeit der Masseneinheit der beiden Elektrizitäten, wenn sich das Mittel mit der Geschwindigkeit c bewegt, so besitzt die positive Elektrizität die Geschwindigkeitskomponenten

$$u + c_x, \quad v + c_y, \quad w + c_z,$$

die negative die Komponenten

$$-u + c_x, \quad -v + c_y, \quad -w + c_z,$$

wobei wieder voransgesetzt ist, daß die beiden Elektrizitäten durch die wirkende Kraft mit gleicher Stärke, aber in entgegengesetzter Richtung beeinflußt werden. Die ponderomotorischen Kraftkomponenten besitzen also den Wert

$$(10) \quad \begin{cases} a) \quad \Xi^+ = \frac{B}{\mathfrak{B}}(w + c_z) - \frac{\Gamma}{\mathfrak{B}}(v + c_y) \text{ etc.}, \\ b) \quad \Xi^- = \frac{B}{\mathfrak{B}}(w - c_z) - \frac{\Gamma}{\mathfrak{B}}(v - c_y) \text{ etc.} \end{cases}$$

Werden demnach unter u, v, w die Komponenten der dielektrischen Verschiebung verstanden, so ersieht man zunächst, daß bei ruhendem Mittel die beiden Elektrizitäten im gleichen Sinne beeinflußt werden, also kein Anlaß zu einer dielektrischen Verschiebung vorhanden ist; wenn jedoch die Komponenten c , von Null verschieden sind, so sind die ponderomotorischen

Kräfte nicht mehr gleich, es besteht eine durch sie bedingte Kraft mit den Komponenten

$$2(B k_x - \Gamma k_y) = 2 \Xi \text{ etc. } \left(k_z = \frac{c_v}{g} \right),$$

welche die beiden Elektrizitäten zu trennen strebt, demnach die Rolle einer elektrisierenden Kraft nach der anfangs erwähnten Definition spielt. Nun ist zu bemerken, daß sich die elektrisierende Kraft auf die Masseneinheit der neutralen Elektrizität, nicht aber auf deren einzelne Bestandteile bezieht, d. h., es wurden die dielektrischen Verschiebungen mit σs , nicht aber mit $2 \sigma s$, bezeichnet; daraus folgt, daß man die oben aufgeschriebenen Differenzen mit Hinweglassung des Faktors 2 einzuführen hat. Man erhält so für die Komponenten $[P]$, $[Q]$, $[R]$ der gesamten elektrisierenden Kraft im bewegten Mittel schließlich die Ausdrücke

$$(11) \quad [P] = P + \Xi, \quad [Q] = Q + H, \quad [R] = R + Z.$$

Hierbei beziehen sich diese Kräfte auf die im Punkte (x_0, y_0, z_0) als vorhanden gedachte Masseneinheit der neutralen Elektrizität.

VI. Die gesamte dielektrische Verschiebung und die Ausdrücke für die wahre, freie und gebundene Elektrizität.

Man kann nunmehr die gesamte dielektrische Verschiebung mit den Komponenten $[\sigma f]$, $[\sigma g]$, $[\sigma h]$ in einem bewegten Körper angeben, wenn man den im IV. Absatze ausgesprochenen Satz berücksichtigt. Man hat hierbei zu beachten, daß auf die ruhende Elektrizität des Äthers bloß die Komponenten P , Q , R , auf die bewegte des Mittels aber die Komponenten $[P]$, $[Q]$, $[R]$ wirken, da für den ersten Teil die ponderomotorische Wirkung verschwindet; man erhält so aus (3) sofort

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} [\sigma f] &= \frac{P}{4\pi} + \frac{D-1}{4\pi} [P] = \frac{D P}{4\pi} + \frac{D-1}{4\pi} \Xi \\ &= \frac{D}{4\pi} [P] - \frac{\Xi}{4\pi} \text{ etc.} \end{aligned} \right.$$

Im Zusammenhange damit steht der Ausdruck für die wahre und freie Elektrizität. Es lassen sich die in der dritten oben genannten Arbeit angestellten Betrachtungen, welche dort die Aufsuchung der Form der Potentialfunktion für ruhende

Massen bezweckten, auch bei einem bewegten Mittel zum Teile wiederholen. Man denke sich um das wahre Teilchen e_w eine geschlossene Fläche O gelegt, welche sich mit ihm bewegt, ferner ein entsprechendes ungleichnamiges Teilchen $-e_w$ durch einen sehr dünnen Leitungsdraht nach Bedarf mit ihm verbunden. Dann liefert die Anwendung der Gleichung (5) die Beziehung

$$\int_0^t \int \frac{d[\sigma s_N]}{dt} dO dt + (e_w(o) - e_w(t)) = 0,$$

wobei s_N der Verschiebungsweg in der Richtung der nach auswärts gekehrten Normale auf dO bedeutet und $e_w(o) - e_w(t)$ die in der Zeit t durch den Draht abgeflossene Strommenge darstellt; das Zeichen d/dt mußte gesetzt werden, weil sich die Punkte der Fläche O mit dem Mittel bewegen. Man erhält somit

$$\int [\sigma s_N] \Big|_0^t dO + (e_w(o) - e_w(t)) = 0.$$

Da man die Zeit $t=0$ stets so wählen kann, daß sich das Mittel damals in Ruhe befand, und für ein ruhendes Mittel

$$\sigma s_N = \frac{D}{4\pi} S_0,$$

ferner

$$\int \frac{D}{4\pi} S_0 dO = e_w$$

ist, wo S_0 die in der Richtung der Normale herrschende Kraft zur Zeit $t=0$ bedeutet, so ergibt sich hieraus

$$\int [\sigma s_N]_t dO = e_w(t).$$

Für ein unendlich kleines Parallelepiped liefert diese Formel für jede beliebige Zeit

$$(13) \quad \frac{\partial}{\partial x} [\sigma f] + \frac{\partial}{\partial y} [\sigma g] + \frac{\partial}{\partial z} [\sigma h] = \sigma_w,$$

wobei unter σ_w die Dichte der wahren Elektrizität verstanden wird.

Es möge nunmehr auf die Betrachtungen des IV. Absatzes zurückgegangen werden, wonach sich um jedes wahre Teilchen eine der Elektrizität des Mittels entnommene ungleichnamige Schichte anlegt und den entsprechenden Teil von e_w unwirksam

macht; die Menge dieser Schichte stellt die gebundene Elektrizität dar. Um die Größe der freien Elektrizität zu bestimmen, muß also vorerst die Dichte der gebundenen Elektrizität berechnet werden. Aus Absatz IV folgt zunächst in Verbindung mit (12)

$$\sigma_A f_A + \sigma_M f_M = \frac{D}{4\pi} [P] - \frac{\Xi}{4\pi} \text{ etc. ,}$$

ferner

$$\sigma_A f_A = \frac{P}{4\pi} = \frac{[P]}{4\pi} - \frac{\Xi}{4\pi} \text{ etc. ,}$$

also durch Subtraktion

$$\sigma_M f_M = \frac{D-1}{4\pi} [P] \text{ etc.}$$

Es ist nun die Frage zu beantworten, welche Elektrizitätsmenge durch die Fläche O während des Ausgleichsvorganges der Mengen e_w und $-e_w$ eintritt; sie gibt zugleich die gesuchte Menge der gebundenen Elektrizität an, und die Differenz zwischen ihr und der wahren Menge e_w liefert die fernwirkende, also freie Elektrizität. Es ist nun zu beachten, daß die an dem Teilchen e_w anliegende Schichte ungleichnamig ist, sowie daß sich während des Ausgleichsvorganges die verschobenen Schichten der gebundenen Elektrizität wieder zu neutraler Elektrizität vereinigen; es wird also die Ladung der Schichte fortwährend kleiner, indem sich ein dielektrischer Verschiebungsstrom einstellt. Wegen der dualistischen Auffassung des elektrischen Agens entspricht aber dem Abströmen von ungleichnamiger Masse mathematisch genommen ein Zuströmen von gleich großer gleichnamiger Masse, und diese durch O zugeströmte gleichnamige Menge liefert zugleich die Strommenge des dielektrischen Verschiebungsstromes, also den mit entgegengesetztem Zeichen versehenen Betrag der in der Schichte vorhandenen Menge gebundener ungleichnamiger Elektrizität. Führt man die Betrachtungen in ähnlicher Weise wie vorhin durch, so gelangt man zu dem Ergebnisse, daß während des Ausgleichsvorganges durch O eine gleichnamige Menge

$$\int \sigma_M s_M dO$$

zuströmt. Wählt man wieder O als unendlich kleines Parallelepiped und berücksichtigt ferner die eben abgeleiteten Werte

für die Verschiebungskomponenten $\sigma_M f_M$, $\sigma_M g_M$, $\sigma_M h_M$, so erhält man schließlich für die Dichte der gebundenen Elektrizität den Ausdruck

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} (\sigma_M f_M) + \frac{\partial}{\partial y} (\sigma_M g_M) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_M h_M) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \frac{D-1}{4\pi} [P] + \frac{\partial}{\partial y} \frac{D-1}{4\pi} [Q] + \frac{\partial}{\partial z} \frac{D-1}{4\pi} [R] = \sigma_g; \end{aligned} \right.$$

hieraus folgt dann, daß die Dichte der freien Elektrizität den Wert

$$(15) \quad \sigma_f = \sigma_w - \sigma_g = \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right\}$$

besitzt. Wie man sieht, treten in den Ausdruck für die freie Elektrizität die von der ponderomotorischen Wirkung herührenden Kraftkomponenten nicht ein.

VII. Untersuchung der Gesamtströmung.

Was zuerst den *dielektrischen Verschiebungsstrom* betrifft, so besteht er gemäß dem Satze des IV. Absatzes aus zwei Teilen, wovon der erste durch die Bewegung der festen Elektrizität des Äthers, der zweite durch jene der bewegten Elektrizität des Mittels hervorgerufen wird. Die Komponenten des ersten Teiles sind wie im ruhenden Mittel durch

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} \text{ etc.}$$

bestimmt, der zweite Teil macht jedoch eine besondere Betrachtung notwendig.

Als Stromstärke wurde im III. Absatze jene Elektrizitätsmenge definiert, welche in der Zeiteinheit durch die im Raume als ruhend gedachte Flächeneinheit geht. Es werde ein unendlich kleines, der Elektrizität des Mittels angehöriges Parallelepiped mit den Seiten dx , dy , dz während der Bewegung des Mittels innerhalb des Zeiteilchens dt betrachtet; da es sich mit dem Mittel bewegt, wird sich D in seinem Raume nicht ändern, ferner wird die elektrisierende Kraft innerhalb desselben überall den gleichen Wert besitzen. Durch den Mittelpunkt (x', y', z') dieses Parallelepipeds werde eine absolut ruhende Ebene senkrecht zur X -Achse gelegt, welche es in dem unendlich kleinen, mit $dy dz$ parallelen Rechteck $dy' dz'$

schneidet; die durch $dy'dz'$ während dt tretende gesamte Elektrizitätsmenge gibt dann die X -Komponente der Stromstärke an. Die Geschwindigkeitskomponenten der Elektrizität des Parallelepipeds setzen sich zusammen aus den Komponenten der Verschiebungsgeschwindigkeit und aus jenen der Bewegung des Mittels; da die bewegten Massen aber ungleichnamig sind, haben die letzteren Komponenten nach den Ausführungen des III. Absatzes keinen Einfluß auf die Stromstärke, und der an der Stelle (x', y', z') herrschende Strom liefert unmittelbar den dielektrischen Verschiebungsstrom. Es soll nun auf den Verschiebungsvorgang das in der Differentialrechnung benutzte Prinzip angewendet werden, wonach ein von n Ursachen herrührender Vorgang während der Zeit dt so erfolgt, als würde sich eine Summe von n Einzelvorgängen abspielen, welche je aus einer dieser Ursachen allein erfolgen. Im vorliegenden Falle sind für den dielektrischen Verschiebungsstrom zwei Ursachen maßgebend, einerseits die Änderung der elektrisierenden Kraft während dt , wenn das Mittel ruhend gedacht wird, andererseits deren Änderung infolge des Umstandes, daß die elektrisierenden Kräfte an den verschiedenen Stellen, an welche das Parallelepiped durch die Bewegung des Körpers gebracht wird, zur selben Zeit verschiedene Werte haben. Der von der ersten Ursache herrührende Verschiebungsstrom hat die Komponenten

$$\frac{D-1}{4\pi} \frac{\partial [P]}{\partial t} \text{ etc.,}$$

während jene des von der zweiten Ursache herrührenden Anteiles die Größe

$$\frac{D-1}{4\pi} \left(\frac{\partial [P]}{\partial x} c_x + \frac{\partial [Q]}{\partial y} c_y + \frac{\partial [R]}{\partial z} c_z \right) \text{ etc.}$$

besitzen. Die Summe beider liefert den von der bewegten Elektrizität des Mittels erzeugten dielektrischen Verschiebungsstrom unter Berücksichtigung der Gleichung (1) in der Gestalt

$$\frac{D-1}{4\pi} \frac{d[P]}{dt} \text{ etc.;}$$

da D an derselben Stelle des Mittels von der Zeit unabhängig ist, kann man hierfür auch schreiben

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{D-1}{4\pi} [P] \right) \text{ etc.}$$

Die Komponenten $(i_d)_x$, $(i_d)_y$, $(i_d)_z$ des gesamten dielektrischen Verschiebungsstromes besitzen somit den Wert

$$(16) \quad (i_d)_x = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{D-1}{4\pi} \frac{d[I]}{dt} \text{ etc.}$$

Was den *Leitungsstrom* betrifft, so kommen zunächst wie bei ruhenden Körpern für seine Bewegung die Kraftkomponenten $P+X$, $Q+Y$, $R+Z$ in Betracht. Ferner wird die Masseneinheit der positiven Elektrizität gemäß (10) mit der Kraft Ξ^+ etc., jene der negativen mit Ξ^- etc. nach den Achsen bewegt, worin jetzt unter u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten des Leitungsstromes bei ruhendem Mittel bedeuten. Nun wurde bereits darauf hingewiesen, daß gegen die Leitungsströmung seitens der Materie Gegenkräfte in Form eines Leitungswiderstandes ausgeübt werden, welche bewirken, daß die erzeugte Geschwindigkeit proportional den herrschenden Kräften ist, aber in den verschiedenen Mitteln verschieden groß ausfällt. Bezeichnet man also mit a einen Proportionalitätsfaktor, so ist die Geschwindigkeit der positiven Raumeinheit nach den Achsen $a\Xi^+$ etc., jene der negativen Masseneinheit $a\Xi^-$ etc. Da nach den Ausführungen des III. Absatzes die Stromstärke gleich der Summe aus den Produkten der bewegten Massen, hier also der Dichten $+\sigma$ und $-\sigma$, und ihrer Geschwindigkeiten ist, so ergibt sich, daß zum Leitungsstrom im ruhenden Mittel im Falle der Bewegung desselben noch ein durch die ponderomotorischen Kräfte erzeugter Strom mit den Komponenten $2a\sigma[Bk_x - \Gamma k_y] = 2a\sigma\Xi$ etc. tritt; wenn hierbei wieder die herrschenden Kräfte auf die Masseneinheit der neutralen Elektrizität bezogen werden, so ist wie bei früheren Betrachtungen der Faktor 2 wegzulassen. Es werde das Produkt $a\sigma$ mit L bezeichnet; dann ergeben sich die Komponenten $(i_l)_x$, $(i_l)_y$, $(i_l)_z$ in der Gestalt:

$$(17) \quad (i_l)_x = L(P + X + \Xi) = L([P] + X) \text{ etc.};$$

die Größe L werde als *Leitungsvermögen* bezeichnet.

Bezüglich des *Konvektionsstromes* ist zuerst die Frage zu entscheiden, ob für seine magnetische Wirkung die wahre oder die freie Elektrizität maßgebend ist, da ja auch umgekehrt der Quirl der magnetischen Vektoren die Stromstärke liefert. Es wurde nun in einer früheren Arbeit bewiesen (Ann.

d. Phys. 11. p. 515—528. 1902), daß sich im ruhenden Mittel die magnetischen Vektoren als Quirl des aus der wahren Elektrizität gebildeten Konvektionsstromes ergeben. Es möge mit Rücksicht darauf, daß in den Formeln für die im Punkte (x_0, y_0, z_0) wirkenden magnetischen Vektoren eine Beziehung auf eine etwaige Bewegung dieses Punktes nicht auftritt, dieses Ergebnis verallgemeinert und angenommen werden, daß auch im bewegten Mittel die magnetische Wirkung des Konvektionsstromes durch die wahre Elektrizität des bewegten Teilchens bestimmt ist. Es ist aber zu berücksichtigen, daß jetzt alle bewegten wahren Massen, also auch die durch die gegebenen Massen erzeugten gebundenen, in Rechnung zu ziehen sind. Da sich in der Regel aber die gegebenen und die durch sie hervorgerufenen gebundenen Massen mit der gleichen Geschwindigkeit des Mittels bewegen werden, so wird nur die Differenz $e_w - e_g = e_f$ für die magnetische Wirkung in Betracht kommen; die Komponenten des Konvektionsstromes $(i_w)_x, (i_w)_y, (i_w)_z$ werden in diesem Falle, bezogen auf die Raumeinheit der bewegten Elektrizität, mit Rücksicht auf (15) also die Form

$$(18) \quad (i_w)_x = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) c_x \text{ etc.}$$

besitzen. Es treten also im Konvektionsstrom des bewegten Mittels die freien Elektrizitäten als strombildend auf, während bei ruhendem Mittel, wo die Geschwindigkeit der gebundenen Elektrizität Null ist, die wahren Elektrizitäten die Größe der magnetischen Kraft und des Konvektionsstromes bestimmen.

Wie bereits anfangs erwähnt wurde, setzt sich der Gesamtstrom i aus der Summe der drei eben untersuchten Stromarten zusammen; man erhält demnach für seine Komponenten elektrostatisch gemessen die Ausdrücke

$$(19) \quad \begin{cases} i_x = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{D-1}{4\pi} \frac{d[P]}{dt} + L([P] + \Lambda) \\ \quad + \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) c_x \text{ etc.} \end{cases}$$

VIII. Entwicklung der beiden Maxwellschen Nahwirkungsgleichungen.

Die Gleichung (5) gestattet, die Komponenten der Gesamtströmung durch den Quirl besonderer Funktionen dar-

zustellen, welchen erfahrungsgemäß eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt und die als *magnetische Vektoren* bezeichnet werden; die darauf bezüglichen Entwicklungen wurden bereits in der ersten der erwähnten Arbeiten durchgeführt und lassen sich hier ohne jede Änderung wiederholen; in der zweiten Arbeit wurde gezeigt, daß die gegebenen Ströme durch die Quirl der magnetischen Vektoren

$$\frac{\mathfrak{B}}{4\pi} |\alpha, \beta, \gamma|,$$

die aus den gerichteten Molekularströmen entstehenden Solenoidströme durch die Quirl der Vektoren

$$\frac{\mathfrak{B}}{4\pi} |\overline{M-1}\alpha, \overline{M-1}\beta, \overline{M-1}\gamma|$$

bestimmt werden. Hieraus ergibt sich

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{D-1}{\mathfrak{B}} \frac{d[P]}{dt} + \frac{4\pi}{\mathfrak{B}} L ([P] + X) \\ & + \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) K_x = \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \gamma}{\partial y} \text{ etc.} \end{aligned} \right.$$

Bildet man weiter

$$\frac{\partial [R]}{\partial y} - \frac{\partial [Q]}{\partial z}$$

und berücksichtigt die Gleichung

$$(21) \quad \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} = 0,$$

so erhält man

$$(22) \quad \frac{\partial [R]}{\partial y} - \frac{\partial [Q]}{\partial z} = \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial (M\alpha)}{\partial t} + \left[\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial H}{\partial z} \right] \text{ etc.}$$

Die Beziehungen (20) und (22) treten als Nahwirkungsgleichungen der Theorie für bewegte Mittel an Stelle der entsprechenden der Maxwellschen Theorie für ruhende Mittel.

IX. Zusammenstellung der Formeln und Vergleichung mit der Elektronentheorie.

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} P &= -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{I_x}{r} d\tau = -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial F}{\partial t} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{4\pi\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial}{\partial z} \int \frac{\mathfrak{B}}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{\Gamma}{r} d\tau \right] \text{ etc.} \\ \left(F &= \frac{1}{\mathfrak{B}} \int \frac{I_x}{r} d\tau = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\partial}{\partial z} \int \frac{\mathfrak{B}}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{\Gamma}{r} d\tau \right] \text{ etc.} \right) \end{aligned} \right.$$

$$(II) \quad |P| = P + \Xi \text{ etc. } (\Xi = B K_x - \Gamma K_y \text{ etc.});$$

$$(III) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \alpha = \frac{1}{4\pi \mathfrak{B}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \int \frac{i_y}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{i_x}{r} d\tau \right] \text{ etc.,} \\ \text{b) } A = M\alpha = \frac{1}{4\pi \mathfrak{B}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \int \frac{I_y}{r} d\tau - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{I_x}{r} d\tau \right] \\ \quad = \frac{\partial G}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial y} \text{ etc.;} \end{array} \right.$$

$$(IV) \quad \left\{ \begin{array}{l} I_x = M i_x \text{ etc.;} \\ \frac{4\pi I_x}{\mathfrak{B}} = \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial \Gamma}{\partial y} \text{ etc.,} \\ \frac{4\pi i_x}{\mathfrak{B}} = \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \gamma}{\partial y} \text{ etc.;} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} [i_x = \text{gegebener Strom,} \\ I_x = \text{gesamter Strom,} \\ I_x - i_x = \text{Solenoidstrom}] \end{array}$$

$$(V) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0, \\ \text{b) } \frac{\partial I_x}{\partial x} + \frac{\partial I_y}{\partial y} + \frac{\partial I_z}{\partial z} = 0; \end{array} \right.$$

$$(VI) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0, \\ \text{b) } \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z} = 0; \end{array} \right.$$

$$(VII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{4\pi i_x}{\mathfrak{B}} = \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{D-1}{\mathfrak{B}} \frac{d|P|}{dt} + \frac{4\pi L}{\mathfrak{B}} (P + X) \\ \quad + \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) k_x = \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \gamma}{\partial y} \text{ etc.;} \end{array} \right.$$

$$(VIII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} \text{ etc.,} \\ \text{b) } \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{\partial |R|}{\partial y} - \frac{\partial |Q|}{\partial x} - \frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial x} \text{ etc.;} \end{array} \right.$$

$$(IX) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } |\sigma f| = \frac{1}{4\pi} P + \frac{D-1}{4\pi} |P| = \frac{D}{4\pi} P + \frac{D-1}{4\pi} \Xi \\ \quad = \frac{D}{4\pi} |P| - \frac{1}{4\pi} \Xi \text{ etc.,} \\ \text{b) } |\sigma_M f_M| = \frac{D-1}{4\pi} |P| \text{ etc.,} \\ \text{c) } |\sigma_A f_A| = \frac{1}{4\pi} P \text{ etc.;} \end{array} \right.$$

$$(\sigma = \sigma_A + \sigma_M, \quad |\sigma f| = |\sigma_A f_A| + |\sigma_M f_M| \text{ etc.})$$

$$(X) \quad \begin{cases} a) & e_w = \frac{\partial}{\partial x} |\sigma f| + \frac{\partial}{\partial y} |\sigma g| + \frac{\partial}{\partial z} |\sigma h|, \\ b) & e_g = \frac{\partial}{\partial x} |\sigma_M f_M| + \frac{\partial}{\partial y} |\sigma_M g_M| + \frac{\partial}{\partial z} |\sigma_M h_M|, \\ c) & e_f = \frac{\partial}{\partial x} |\sigma_A f_A| + \frac{\partial}{\partial y} |\sigma_A g_A| + \frac{\partial}{\partial z} |\sigma_A h_A|. \end{cases}$$

Diese Formeln, welche sich auf ein im Raume ruhendes Koordinatensystem beziehen, stellen das System der Nahewirkungs- und Fernwirkungsgleichungen der vorgetragenen Theorie vor. Man identifiziere P, Q, R mit dem Vektor \mathfrak{E} , $|P|, |Q|, |R|$ mit \mathfrak{E} , α, β, γ mit \mathfrak{H} , A, B, Γ mit \mathfrak{B} , $\frac{M-1}{4\pi} |\alpha, \beta, \gamma|$ mit \mathfrak{M} , $|\sigma f|, |\sigma g|, |\sigma h|$ mit \mathfrak{D} , $|\sigma_M f_M|, |\sigma_M g_M|, |\sigma_M h_M|$ mit \mathfrak{B} , c_x, c_y, c_z mit w , $L(|P|+X), L(|Q|+Y), L(|R|+Z)$ mit i in dem angeführten Werke von Abraham. Dann fällt die Nahewirkungsgleichung (VII) mit Gleichung 189 (p. 314) zusammen, die zweite Nahewirkungsgleichung (VIIIa) mit Gleichung 192 (p. 317) und (VIII b) mit Gleichung 194 (p. 320); *es stimmen also die beiden Hauptgleichungen der Elektronentheorie mit den hier entwickelten Nahewirkungsgleichungen überein*; ferner fallen zusammen: Gleichung (II) mit 195 (p. 324), Gleichung (IIIb) mit 165d (p. 264), Gleichung (IV) mit 165c (p. 264), Gleichung (VIa) mit (IVc) (p. 324), Gleichung (IXa) mit 195c (p. 324), Gleichung (IXb) mit der der Gleichung 194b vorangehenden ohne Numerierung (p. 322), Gleichung (Xc) mit 165a (p. 263). Es sind dies jene Gleichungen, welche speziell bei bewegten Mitteln in Betracht kommen, während von den hier nicht näher angeführten Gleichungen (I), (IIIa), (V), (VIb), (IXc) und (Xa) die Identität bereits aus der Theorie für ruhende Mittel ohne Schwierigkeit gefolgert werden kann.

Die Gleichungen der erweiterten Stefanschen Theorie haben also die Eigenschaft, daß die in ihnen enthaltenen Größen mit entsprechenden der Elektronentheorie identifiziert werden können und daß die aus ihnen folgenden Nahewirkungsgleichungen mit den beiden Hauptgleichungen der Elektronentheorie übereinstimmen.

X. Die elektromagnetischen Effekte.

Nachdem gezeigt ist, daß die hier entwickelten Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes mit jenen der Elektronentheorie übereinstimmen, ist auch ohne weiteres klar,

daß sich hieraus der Rowlandeffekt, der Röntgeneffekt und seine Modifikation in der Eichenwaldschen Form sowie der Wilsoneffekt durch die entwickelten Feldgleichungen ebenso wie der Versuch von Fizeau ohne Schwierigkeit erklären lassen. Es soll nur der unipolare Effekt näher besprochen werden, da diese Gleichungen ein klares Bild der bei ihm auftretenden Vorgänge liefern.

Es werde ein (theoretisch unendlich) langer Magnetstab von kleinem kreisförmigen Querschnitt $\pi \rho_0^2$ vorausgesetzt, welcher sich um seine Längsachse, die als Z -Achse gewählt werden soll, mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit c_ω dreht; der Magnet wird als ungeschlossenes Solenoid aufgefaßt, wie im XII. Abschnitte der zweitbezogenen Arbeit näher ausgeführt wurde. Als XZ -Ebene werde die Zeichenebene gewählt, die positive X -Achse erstreckt sich nach aufwärts, die positive Z -Achse nach rechts, während die positive Y -Achse hinter die Zeichenebene verlaufen soll; die Drehung des Magneten werde als positiv vorausgesetzt, erfolge also von dem Endpunkte der positiven Z -Achse betrachtet, im verkehrten Sinne wie die Drehung eines Uhrzeigers; der Mittelpunkt des Magneten werde als Nullpunkt des Achsensystems betrachtet, und der Nordpol werde auf der positiven Seite der Z -Achse angenommen. Dann ist im Innern des Magneten $A = B = 0$, $\Gamma = \text{konst.}$, ebenso in unmittelbarer Nähe der Mantelfläche im äußeren Raume, wobei aber Γ sein Vorzeichen innerhalb einer sehr dünnen Schichte an der Mantelfläche wechselt; ferner ist $k_x = \omega y$, $k_y = -\omega x$, $k_z = 0$ zu setzen, wobei $c_\omega/\mathfrak{B} = \omega$ geschrieben wurde; es werde hierbei ω so klein gewählt, daß die magnetische Wirkung des Konvektionsstromes der entstehenden freien Elektrizität gegenüber Γ als Größe von der Ordnung $\omega \Gamma$ vernachlässigt werden kann. Im stationären Zustande muß im Innern des Magneten $|P| = |Q| = |R| = 0$ sein, ebenso verschwinden die Ableitungen $\partial A/\partial t$, $\partial B/\partial t$, $\partial \Gamma/\partial t$ im ganzen Raume. Man erhält so im Innern

$$(22) \quad \begin{cases} 0 = -\frac{\partial U}{\partial x} + \omega \Gamma x, \\ 0 = -\frac{\partial U}{\partial y} + \omega \Gamma y, \\ 0 = -\frac{\partial U}{\partial z}. \end{cases}$$

Hieraus folgt $\Delta U = \omega \Gamma$, d. h., im Innern des Magneten entsteht eine Verteilung freier Elektrizität mit der gleichförmigen Dichte $-\omega \Gamma / 2\pi$. Da nun gleich viel positive wie negative freie Elektrizität gebildet werden muß, so wird sich die entsprechende positive Elektrizität an der Mantelfläche in Form einer freien Flächenschichte mit der gleichförmigen Dichte $+\omega \gamma \varrho_0 / 4\pi$ befinden. Durch den unipolaren Effekt wird also an der Mantelfläche bei diesem Sinne der Drehung eine Schichte freier positiver Elektrizität angeschieden, während das Innere des Magneten mit negativer Elektrizität von der konstanten Dichte $-\omega \Gamma / 2\pi$ erfüllt ist. Wie man aus dem Wirkungsgesetze eines mit Masse gleichförmig geladenen Vollzylinders, bez. einer Zylinderfläche leicht übersieht, heben sich die elektrostatischen Wirkungen dieser beiden freien Elektrizitäten im Außenraume vollständig auf, während im inneren Raume hierdurch eine Kraft erzeugt wird, welche der auf den Konvektionsstrom der neutralen Elektrizität wirkenden ponderomotorischen Kraft das Gleichgewicht hält. Im Außenraume entsteht demnach kein elektrostatisches Feld; wenn jedoch die Mantelfläche durch einen ruhenden Draht mit einem Elektroskope in Verbindung gesetzt wird, so strömt unter dem Drucke der ponderomotorischen Kraft positive Elektrizität von der auf dem Mantel erzeugten Flächenschichte zum Elektroskop ab, welches demnach einen Anschlag zeigen wird. Diese Folgerung erscheint durch die Untersuchungen Grottrians¹⁾ bestätigt.

Es werde jetzt die metallische Achse mit einem Punkte der Mantelfläche durch einen im Raume unbeweglichen Draht verbunden, der zur bequemeren Untersuchung in einer durch die Z -Achse gelegten Ebene liegen soll; dann liefert das Integral

$$\int |P| dx + |Q| dy + |R| dz$$

unmittelbar die im Stromkreise vorhandene strombildende Kraft F in elektrostatischem Maße, bezogen auf die Einheit der Elektrizität. Wendet man hierauf den Stokesschen Satz an und führt die Werte (22') ein, so erhält man

$$F = \iint \frac{\partial}{\partial x} (\omega \Gamma x) dx dz + \frac{\partial}{\partial x} (\omega \Gamma y) dy dz = \iint \frac{\partial}{\partial x} [\omega \Gamma \varrho d\varrho] dz.$$

1) O. Grottrian, Ann. d. Phys. 6. p. 794–817. 1901.

Hierbei soll die Umkreisung des Drahtes im Sinne einer positiven Drehung stattfinden; das Integral

$$\int |P| dx + |Q| dy + |R| dz$$

ist demnach im äußeren Raume von der Berührungsstelle des Drahtes mit dem Mantel zu jener mit der Basis und von hier durch das Innere des Magneten wieder zum Ausgangspunkte auf der Mantelfläche zu erstrecken. Gemäß den Gleichungen (22) verschwinden die Summen des Flächenintegrals insgesamt bis auf die Stellen der Geraden, welche durch den Schnittpunkt der Basisfläche mit der Ebene des Drahtes gebildet wird; dort erleidet die Größe $\omega \Gamma$ innerhalb der sehr kleinen Strecke ε einen Sprung, da dort die Drehungsgeschwindigkeit von Null auf K_s steigt, während Γ stetig bleibt; es ist also an diesen Stellen

$$\frac{\partial}{\partial x} [\omega \Gamma \varrho d\varrho] = \frac{\omega \Gamma \varrho d\varrho - 0}{\varepsilon} \varepsilon = \omega \Gamma \varrho d\varrho$$

und somit, wenn F nunmehr in elektromagnetischem Maße gemessen wird,

$$(23) F_{\text{em}} = \mathfrak{B} \omega \Gamma \frac{\varrho_0^2}{2} = \frac{\mathfrak{B} \omega \Gamma \pi \varrho_0^2}{2\pi} = 4\pi n \mu \left(n = \frac{\mathfrak{B} \omega}{2\pi}, \Gamma \omega \varrho_0^2 = 4\pi \mu \right),$$

wobei n die Umlaufszahl des Magneten in der Sekunde und μ die sogenannte magnetische Masse des Poles bedeutet; das positive Zeichen von F_{em} sagt, daß der Strom im Leitungsdrahte im selben Sinne fließt, in welchem der Umlauf bei der Berechnung des Stokesschen Integrales stattgefunden hat. Der Wert für F stimmt demnach der Größe und dem Zeichen nach mit dem gewöhnlich angegebenen überein.

Es muß hierbei betont werden, daß dieser Wert unter der Annahme abgeleitet wurde, daß man es mit einem sehr langen und dünnen Magnet zu tun hat; ist dies nicht der Fall, dann ist der magnetische Gesamtvektor nicht mehr im Innern und in unmittelbarer Nähe der Oberfläche parallel zur Achse; man müßte dann jene Werte für $|P|$, $|Q|$, $|R|$ in das Stokesche Flächenintegral einführen, welche dem Verteilungsgesetze der Vektoren A , B , Γ des Magneten entsprechen. Hieraus folgt, daß bei dickeren Magneten Abweichungen der strombildenden Kraft von dem einfachen Werte (23) eintreten werden, wie sie auch von Grottrian in der erwähnten Untersuchung beobachtet wurden.

Wenn endlich die Drahtschleife mit dem Magneten rotiert, so ist

$$\frac{\partial}{\partial x} (\omega \Gamma \rho d \rho)$$

an der Basisfläche jetzt Null, da Γ stetig verläuft, es ist also in diesem Falle im Drahte keine strombildende Kraft vorhanden und dieser bleibt stromlos.

Hieraus ist der Grund für das Auftreten des Unipolareffektes klar ersichtlich. Er besteht darin, daß durch die Wirkung des magnetischen Vektors auch schon dann eine elektrisierende Kraft auftritt, wenn die neutrale Elektrizität in Bewegung versetzt wird. Da im Innern des Magneten die durch die ponderomotorische Wirkung des Vektors entstehende elektrisierende Kraft gegen die Mantelfläche hin proportional dem Radius wächst, so muß, damit ein stationärer Zustand eintreten kann, freie Elektrizität auftreten, welche ihr das Gleichgewicht hält. Diese Kraft wird dann Anlaß zu einem Strome geben, wenn den durch sie getrennten Elektrizitäten die Möglichkeit einer Strömung geboten wird, also der Quirl ihrer Komponenten irgendwo im Stromkreise von Null verschieden ist. Hieraus erledigt sich auch die Frage nach dem Sitze der elektromotorischen Kraft, da nach dem Stokesschen Satze die Sprungstellen der elektrisierenden Kraft an der Basisfläche des Magneten, und zwar in der durch den Schnitt dieser Fläche mit der Ebene des Drahtes gebildeten Geraden, liegen, dort also deren Quirl einen von Null verschiedenen Wert aufweist. Der Strom kommt dadurch zustande, daß infolge des Druckes der ponderomotorischen Kraft Elektrizität durch den ruhenden Draht zur ungleichnamigen im Innern des Magneten strömt; wenn sich der Draht aber mit dem Magneten bewegt, so wird, da Γ beim Durchgange durch die Mantelfläche sein Zeichen wechselt, in unmittelbarer Nähe der Mantelfläche die neutrale Elektrizität eines Punktes des Magneten und des Drahtes durch die ponderomotorische Druckkraft in entgegengesetztem Sinne beeinflußt, wodurch ein Übertreten von Elektrizität aus dem Innern des Magneten zum Drahte unmöglich gemacht wird.

Der unipolare Effekt entsteht also dadurch, daß die durch das Vorhandensein eines magnetischen Vektors bedingte pondero-

motorische Kraft sich in eine elektrisierende verwandelt, sobald die neutrale Elektrizität in Bewegung begriffen und somit ein doppelter Konvektionsstrom ihrer beiden ungleichnamigen Elektrizitäten vorhanden ist, während die Wirkung des Vektors auf neutrale ruhende Elektrizität verschwindet. Die Herkunft dieses magnetischen Vektors ist hierbei ganz gleichgültig; es muß der Unipolareffekt auch auftreten, wenn statt eines Magneten ein Solenoid verwendet wird, wie dies Grottrian in der erwähnten Arbeit gezeigt hat, ja, er muß selbst dann entstehen, wenn sich ein beliebiger Metallzylinder in einem magnetischen Felde dreht, dessen Kraftlinien parallel zur Drehungsachse verlaufen, wenn wieder eine ruhende Drahtschleife in der vorher erwähnten Weise an den Zylinder angelegt wird. Ebenso ist die Frage nach einer etwaigen Bewegung der Kraftlinien von diesem Gesichtspunkte aus gegenstandslos, da es sich nicht um einen zeitlichen Effekt des magnetischen Vektors, sondern um einen Effekt des magnetischen Vektors auf die bewegte neutrale Elektrizität handelt; gemäß den Gleichungen (4) spielt nämlich die Bewegung des magnetischen Vektors überhaupt keine Rolle, sondern nur die Bewegung der neutralen Elektrizität.

Hieraus ersieht man auch, daß der unipolare Effekt keineswegs ein einfaches Analogon zum Rowland- oder Röntgen-effekt bildet. Wenn beispielsweise eine kreisförmige, mit Elektrizität geladene Scheibe in Drehung versetzt wird, so erzeugt sie in einem äußeren Punkte des Raumes stets einen magnetischen Vektor, während, wenn die Scheibe magnetisch ist, dort weder eine elektrisierende noch eine elektromotorische Kraft ausgeübt wird; wohl aber ruft ein magnetischer Vektor, einerlei, ob man ihn als ruhend oder als bewegt auffaßt, in einem bewegten Punkte stets eine elektrisierende Kraft hervor, welche von der Bewegung des Vektors nicht weiter abhängt, sondern in der Umsetzung der ponderomotorischen Kraft in elektrisierende bei Bewegung der neutralen Elektrizität ihren Grund hat.

XI. Die elektromagnetische Feldenergie.

Der Ausdruck für die elektromagnetische Feldenergie kann aus den entwickelten Grundgleichungen nicht mehr ohne Einführung bestimmter Annahmen abgeleitet werden, welche

sich auf die Frage beziehen, welche Vorgänge für die Entstehung dieser Energie maßgebend sind. Es möge in dieser Beziehung im Einklange mit den Ergebnissen der ersten und zweiten Arbeit vorausgesetzt werden, daß die gesamte Feldenergie aus zwei Teilen besteht, aus der Energie der dielektrischen Verschiebungen und aus jener der Gesamtströmung.

Was zunächst die dielektrische Verschiebungsenergie betrifft, so muß man wieder berücksichtigen, daß eine von der Bewegung des Mittels unabhängige Verschiebung der Elektrizität des freien Äthers besteht, welche durch die Kraftkomponenten P, Q, R allein geleistet wird, da für die ruhende Elektrizität die Wirkung der Komponenten Ξ, H, Z wegfällt; diese Arbeit, welche im Räume als elektrischer Energievorrat angehäuft wird, ist für eine unendlich kleine Zeit wie für ruhende Mittel

$$\frac{P}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} \text{ etc.}$$

Hierzu kommt die Arbeit der dielektrischen Verschiebung jener Elektrizität, welche mit dem Mittel fest verbunden ist und sich mit ihm bewegt; sie ist

$$\frac{D-1}{4\pi} |P| \frac{d|P|}{dt} \text{ etc.}$$

Die durch diese beiden Verschiebungsarbeiten aufgespeicherte Spannungsenergie des Äthers wird demnach durch die über den unendlichen Raum erstreckte Integralsumme

$$\int \left[\frac{P}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \dots \right] d\tau + \int \left[\frac{D-1}{4\pi} |P| \frac{d|P|}{dt} + \dots \right] d\tau$$

ausgedrückt. Bezüglich des ersten Integrales ist aber zu erwähnen, daß es entsprechend den Betrachtungen des V. Abschnittes auch durch

$$\int \left[\frac{P}{4\pi} \frac{dP}{dt} + \dots \right] d\tau$$

ersetzt werden kann, da die Geltung der Bedingung (9) vorausgesetzt wurde. Die als Energiefunktion zu betrachtende Größe, deren Änderung in dem Zeiteilchen dt die Änderung des ersten Teiles der elektromagnetischen Feldenergie liefert, ist demnach

$$(24) \quad \frac{1}{2 \cdot 4\pi} \int [(P^2 + Q^2 + R^2) + (D-1)(|P|^2 + |Q|^2 + |R|^2)] d\tau.$$

Bezüglich der Energie der Gesamtströmung wurde gezeigt, daß sie für ruhende Mittel durch das elektrodynamische Strompotential aller vorhandenen Ströme ausgedrückt wird, also den Wert

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint \frac{I_x i'_x + I_y i'_y + I_z i'_z}{r} d\tau d\tau' \\ = \frac{1}{2} \iint \frac{M i_x i'_x + M i_y i'_y + M i_z i'_z}{r} d\tau d\tau' \end{aligned}$$

besitzt. Es möge angenommen werden, daß dieser Ausdruck auch für bewegte Mittel die Stromenergie angibt; die für ruhende Mittel geltende Fassung, daß diese auch durch die negative Stromarbeit der Gesamtströmung unter dem Einflusse der gesamten elektrisierenden Kraft dargestellt werde, soll für bewegte Mittel als nicht mehr anwendbar angesehen werden; eine Stütze findet diese Voraussetzung über die Form der elektromagnetischen Stromenergie in dem Umstande, daß sie, wie sich zeigen wird, die elektromagnetische Feldenergie in einer Form liefert, welche bisher stets als geltend vorausgesetzt wurde, und demnach auch in dieser Hinsicht mit den Ergebnissen der Elektronentheorie im Einklange steht. Man kann sich die Bedeutung dieses Integrales nach den Ausführungen der zweiterwähnten Arbeit, in welcher übrigens der Magnetisierungsvorgang und die Stromenergie einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde, in folgender Weise versinnlichen: Das von allen Strömen, also auch von den gerichteten Solenoidströmen herrührende Strompotential ist durch

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint \frac{I_x I'_x + I_y I'_y + I_z I'_z}{r} d\tau d\tau' \\ = \frac{1}{2} \iint \frac{M i_x M' i'_x + M i_y M' i'_y + M i_z M' i'_z}{r} d\tau d\tau' \end{aligned}$$

gegeben und stellt einen Energievorrat dar, welcher beim Verschwinden der Ströme in anderer Form wieder frei wird; von dieser Energie kann aber nur ein Teil wirklich dem Felde entnommen werden, da die ganze elektromagnetische Energie der Solenoidströme bei deren Vernichtung dem Mittel wieder zurückerstattet werden muß; von einer besonderen Wärmeentwicklung beim Vorgange der Magnetisierung bez. der Entmagnetisierung, also von dem Auftreten molekularer Kräfte als solcher war nämlich abgesehen worden, weshalb beide

Vorgänge als rein elektromagnetisch zu betrachten sind. Die Energie der Solenoidströme

$$\frac{1}{2} \iint \frac{M i_x (M' - 1) i_x' + M i_y (M' - 1) i_y' + M i_z (M' - 1) i_z'}{r} d\tau d\tau'$$

ist also nicht als verfügbare Energie im Felde enthalten, sondern wird nur in eine andere, dem Mittel untrennbar anhaftende Energie verwandelt, welche sich beim Magnetisierungsvorgange in elektromagnetische Energie der Solenoidströme verwandelt hat. Die tatsächlich frei verwandelbare Stromenergie ist die Differenz beider, besitzt also den Wert

$$\iint \frac{M i_x i_x' + M i_y i_y' + M i_z i_z'}{r} d\tau d\tau' = \iint \frac{I_x i_x' + I_y i_y' + I_z i_z'}{r} d\tau d\tau',$$

wie er oben bereits aufgeschrieben wurde. Man kann das elektrodynamische Strompotential dadurch in eine gebräuchlichere Form bringen, daß man es in der Gestalt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left[\int i_x' d\tau' \int \frac{I_x}{r} d\tau + \int i_y' d\tau' \int \frac{I_y}{r} d\tau + \int i_z' d\tau' \int \frac{I_z}{r} d\tau \right] \\ = \frac{1}{2} \int (i_x F + i_y G + i_z H) d\tau \end{aligned}$$

darstellt und für

$$\frac{4\pi}{3} (i_x, i_y, i_z)$$

die Quirl der Vektoren α, β, γ aus (IVc) einführt; man erhält so für die elektromagnetische Energie der Gesamtströmung

$$(25) \quad \frac{1}{2} \iint \frac{I_x i_x' + I_y i_y' + I_z i_z'}{r} d\tau d\tau' = \frac{1}{2 \cdot 4\pi} \int M(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) d\tau,$$

wobei unter Berücksichtigung des Kontinuitätsprinzipes partiell integriert und die Quirl von F, G, H gemäß (IIIb) durch die Vektoren $A = M\alpha$ etc. ersetzt wurden.

Die gesamte elektromagnetische Feldenergie E besitzt also schließlich den Wert

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{1}{2 \cdot 4\pi} \int [(P^2 + Q^2 + R^2) + D - 1 (|P|^2 + |Q|^2 + |R|^2)] d\tau \\ &+ \frac{1}{2 \cdot 4\pi} \int M(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) d\tau. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung spricht den Satz aus, daß die elektromagnetische Feldenergie auch in bewegten Mitteln durch eine der Energiegleichung in ruhenden Mitteln formell ähnliche Be-

ziehung dargestellt wird. Von diesem Satze ist Hasenöhl¹⁾ unmittelbar ausgegangen, um zu den Grundgleichungen seiner elektromagnetischen Lichttheorie für bewegte Mittel zu gelangen.

XII. Schlußbemerkungen.

Die hier durchgeführten Untersuchungen gründen sich auf zwei Annahmen, daß erstens die Elektrizität als Kontinuum zu betrachten ist und daß zweitens die beiden Elektrizitäten durch dieselbe herrschende Kraft mit gleicher Stärke, aber in entgegengesetztem Sinne beeinflußt werden; eine verschiedene Beweglichkeit derselben wurde grundsätzlich ausgeschlossen. Nun wurden durch neuere Untersuchungen Vorgänge entdeckt, welche gegen die allgemeine Gültigkeit dieser letzteren Annahme allerdings zu sprechen scheinen, nämlich die Kathoden- und die Kanalstrahlung; von der ungleichen Bewegung der Elektrizität beim elektrolytischen Leitungsstrom kann man absehen, da diese Ungleichheit durch die Beschaffenheit des materiellen Trägers verursacht wird; allerdings ist es höchstwahrscheinlich, daß auch bei den Kanalstrahlen wieder der materielle Träger die scheinbare Ausnahme bewirkt. Ob die hier entwickelten Grundgleichungen auch im Falle einer verschiedenen Beweglichkeit der beiden Elektrizitäten ihre Geltung in modifizierter Form beihehalten würden, darüber wurden vom Verfasser noch keine eingehenderen Untersuchungen angestellt. Nur in einem Falle bleibt die Gültigkeit der bisherigen Betrachtungen sicherlich bestehen, nämlich dann, wenn man voraussetzen würde, daß überhaupt bloß die negative Elektrizität einer eigentlichen elektromagnetischen Bewegung fähig ist, während die positive Elektrizität die Materie selbst darstellt; gerade auf diese Ansicht scheint aber die Elektronentheorie in ihren letzten Konsequenzen zusteuern zu wollen. Es könnten dann die bisherigen Untersuchungen und die gefundenen Formeln dieser Annahme dadurch angepaßt werden, daß man unter den elektrisierenden Kraftkomponenten P, Q, R von vornherein Summen von der Gestalt

$$P = P' + \frac{1}{2} \left[B \frac{\partial h}{\partial t} - \Gamma \frac{\partial g}{\partial h} \right] \text{ etc.}$$

1) F. Hasenöhl, Sitzungsber. d. Wiener Akademie 111. p. 1525 bis 1548. 1902,

versteht, wobei P' , Q' , R' wieder die von den vorhandenen Massen und Strömen ausgehenden eigentlichen elektrisierenden Kraftkomponenten und die Klammergrößen die ponderomotorischen Kraftkomponenten bedeuten, welche die Elektrizität infolge ihrer dielektrischen Verschiebung mit den Wegstreckenkompontenten f , g , h durch die magnetischen Vektoren erfährt und die sich nach den früheren Ausführungen in elektrisierende Kraftkomponenten umsetzen.

Es muß ferner auf einen weiteren Umstand aufmerksam gemacht werden. Die Einführung von bewegten elektrischen Teilchen scheint auf den ersten Blick eigentlich gleichbedeutend mit der Grundannahme der Elektronentheorie von der Existenz unzerstörbarer elektrischer Atome zu sein und die hier stets zugrunde gelegte Voraussetzung von der Kontinuität des elektrischen Agens zu durchbrechen. Es ist aber zu bemerken, daß hier unter einem elektrischen Teilchen ein ganz anderer Begriff gemeint ist wie in der Elektronentheorie. Geht man nämlich auf die Bedeutung der Ausdrücke (X) für die Definition des elektrischen Teilchens zurück, so ersieht man folgendes: Ein elektrisches Teilchen kommt nach den hier auftretenden Formeln dadurch zustande, daß an einer bestimmten Stelle des Raumes die Kraftkomponenten P , Q , R ; P , Q , R unstetig werden. Man kann diese Unstetigkeit mathematisch so deuten, daß diese Größen aus zwei Teilen bestehen, wovon der eine an der betreffenden Stelle sich stetig ändert, während der zweite innerhalb eines unendlich kleinen Raumteilchens dort sein Zeichen wechselt; natürlich kann der erste Teil hierbei selbst wieder Null sein. Dann besteht die Erzeugung eines elektrischen Teilchens unter Berücksichtigung der Inkompressibilität der Elektrizität darin, daß von dieser Stelle die eine Elektrizität ohne Änderung ihrer Dichte weggeschoben wird, während die ungleichnamige Elektrizität, welche wegen ihrer Unzusammendrückbarkeit an der Bewegung nicht teilnehmen kann, an dieser Stelle allein übrig bleibt. Ein elektrisches Teilchen bildet somit eine Art Lücke, welche mit einer Elektrizität allein ausgefüllt ist. Hieraus ersieht man, daß die Vorstellungen hier wesentlich andere sind wie in der Elektronentheorie, da hier ein elektrisches Teilchen durch gewisse Vorgänge, deren mathematische Natur durch die Gleichungen

chungen (X) dargestellt werden, jeweilig gebildet wird, nicht aber von Anfang an vorhanden ist. Die Einführung des Begriffes des elektrischen Teilchens stellt also in letzter Linie nichts anderes dar als die physikalische Versinnlichung des Unstetigwerdens der elektrisierenden Kraft an einer bestimmten Stelle des Raumes in der oben angedeuteten Weise.

Weiter sei über die Definition der Dielektrizitätskonstante als Quotient ϵ_w/ϵ_f in einem guten Leiter gesprochen. Wenn man wieder bei dem im IV. Absatze angewendeten Bilde bleibt, so ist klar, daß sich im Innern eines guten Leiters wegen der unbeschränkten Verschiebbarkeit der Elektrizität an jedes wahre elektrische Teilchen so lange ungleichnamige Elektrizität anlegen wird, bis die gebundene gleich der wahren Elektrizität und demnach die Fernwirkung der letzteren gleich Null geworden ist; hierdurch tritt eine der wahren Elektrizität des Teilchens gleiche und gleichnamige Menge an die Oberfläche des Leiters. Der Quotient ϵ_w/ϵ_f wäre also in diesem Falle unendlich groß; man erkennt aber, daß er jetzt überhaupt nichts mehr mit der Dielektrizitätskonstante zu tun hat, sondern in jedem guten Leiter im Verlaufe einer gewissen Zeit diesen Wert annehmen wird. Man muß daher die Dielektrizitätskonstante stets als Maß der dielektrischen Verschiebung jener Elektrizitätsmenge betrachten, welche mit dem Körper fest verbunden ist und sich wie ein elastisches Agens verhält. In einem guten Leiter sagt also der Quotient ϵ_w/ϵ_f nichts über die Größe dieser letzteren Elektrizität aus und ist auch nicht mehr als Maß der Dielektrizitätskonstante des Mittels zu betrachten.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß sich das Ausbleiben eines Effektes beim bekannten Michelsonschen Versuche mit Rücksicht auf die Annahme der absoluten Ruhe des Lichtäthers und seiner Elektrizität als eine notwendige Folgerung der hier vorgeführten Theorie zu ergeben scheint, worüber sich der Verfasser weitere Ausführungen vorbehält.

Wien, im Februar 1906.

(Eingegangen 2. März 1906.)

2. Zur Theorie der Kapillarschicht. II; von G. Bakker.

§ 1. Beobachtung von Isaac Newton.

Wenn Flüssigkeitslamellen, wie z. B. eine Ölschicht auf Wasser oder eine Seifenlösung in einem Drahtrechteck, immer dünner und dünner werden, so entstehen bekanntlich in der glänzenden Haut auf einmal an ihrer dünnsten Stelle runde schwarze Flecken, die wie runde Löcher aussehen. Diese Löcher vergrößern sich und vereinigen sich miteinander, so daß es schließlich den Anschein hat, als ob zwischen den Teilen der Seifenwasserlamelle leere Zwischenräume entstanden wären. Diese Beobachtung machte zuerst Isaac Newton. Die Entstehung dieser schwarzen Flecken wollen wir erklären. Reinold und Rücker¹⁾ haben nun über die Dicke von Seifenwasserlamellen auch an ihrer dünnsten Stelle Messungen angestellt. Sie machten die Lamelle dadurch haltbar und konstant, daß sie dieselbe in einem geschlossenen Gefäß entstehen ließen, in welchem die Luft mit Wasserdampf gesättigt war. In dem Gefäß war eine Stange verschiebbar angebracht, die zwei Goldnadeln nahe beieinander trug. Die Goldnadeln waren voneinander elektrisch isoliert und jede durch einen Kupferdraht mit einer Klemmschraube verbunden. Legte man nun die Goldnadeln an irgend einen Teil der Lamelle, so konnte man den elektrischen Leitungswiderstand des Stückes zwischen den Goldnadeln messen. Es zeigte sich, wie zu erwarten war, daß der Leitungswiderstand umgekehrt proportional der Dicke der Lamelle war. Sie untersuchten so auch den schwarzen Fleck und fanden hier den Leitungswiderstand beträchtlich höher, als im sichtbaren Teil der Lamelle.

1) A. W. Reinold und A. W. Rücker, Phil. Trans. 177. part. 11. p. 627. 1886.

Berechneten sie nun die Dicke der von ihnen untersuchten *unsichtbaren* Lamelle unter der Voraussetzung, daß auch hier noch Widerstand und Dicke proportional sind, so fanden sie rund 10μ ; während der dünnste Teil der *sichtbaren* Lamelle rund etwa 50μ Dicke hatte. Ähnliche Resultate fanden sie auch nach einer besonders ausgedachten optischen Methode. Die scharfe Begrenzung der schwarzen Flecken ist deshalb, wie zu erwarten war, die Folge einer plötzlichen Änderung der Dicke der Kapillarschicht.

Ich wünsche hier zu zeigen, daß diese Beobachtungen im Einklang sind mit einer Theorie der Kapillarschicht unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung, wie es die Theorie von van der Waals¹⁾ ist, und daß sie gewissermaßen als eine Bestätigung der Andrews-van der Waalsschen Theorie der Isothermen betrachtet werden können.

Denken wir uns z. B. zwei lange, schmale Streifen aus einem leichten, festen Stoff verfertigt. Verbinden wir diese



Fig. 1.

Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 1 ein Durchschnitt normal zu der Oberfläche der Lamelle und zu den Streifen. Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die Streifen gleiche Kräfte nach außen einwirken lassen; dann sind diese Kräfte, als zweifache Kräfte, gleich und entgegengesetzt der zweifachen Oberflächenspannung. Die Lamelle denken wir uns in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Wenn Fig. 2 einen Teil der Flüssigkeitslamelle darstellt (in vergrößertem Maßstab), und die Lamelle genügend dick ist, so haben wir zwischen den Kapillarschichten AB und A_1B_1 Flüssigkeit und sowohl zwischen A und B , wie zwischen A_1B_1 eine stetige Änderung der Dichte. Oberhalb B_1 ist Dampf und ebenso unterhalb B . Ziehen wir

1) van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 657—725. 1894 und Koninkl. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam 1893.

nun die Lamelle mehr und mehr aus, so wird sie immer dünner. Ist noch genügend Flüssigkeit zwischen A und A_1 , so hat man also unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung zwischen A und B und ebenso zwischen A_1 und B_1 (vgl. auch Fig. 3) *alle Phasen der theoretischen Isothermen* zwischen A und B und A_1 und B_1 und deshalb auch die

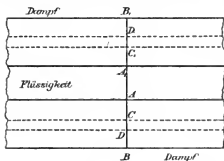


Fig. 2.

Phasen, welche für sich allein labil sein würden. Gewissermaßen sind also die zwei Kapillarschichten AB und A_1B_1 nur im Gleichgewicht mit Hilfe der homogenen stabilen Flüssigkeitsphase zwischen A und A_1 (Fig. 2) und alles dessen, was außerhalb D und D_1 liegt. Denken wir uns nun, daß die

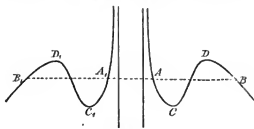


Fig. 3.

Lamelle noch dünner wird, so sollten sich schließlich die labilen Phasen (Punkte C und C_1 Fig. 3) einander berühren, um eine neue Gleichgewichtslage zu erhalten; da aber diese neue Lamelle *nicht vollständig* ist, und die Phasen zwischen CD und C_1D_1 (Fig. 3) nicht enthält, so wird sie plötzlich dünner. Nun ist es sehr gut möglich, daß schon bei ungenügender

Quantität Flüssigkeit zwischen A und A_1 die Lamelle zusammenstürzt und ihre Dicke plötzlich ändert, aber ich glaube doch gezeigt zu haben, daß man bei allmählicher Verminderung der Dicke einer Kapillarschicht die Erscheinung der schwarzen Flecken aus der Theorie voraussagen kann. Ist diese Auffassung richtig, so liegt die *zweifache* Dicke der Kapillarschicht einer Seifenlösung bei gewöhnlichen Temperaturen zwischen $10\ \mu\mu$ und $50\ \mu\mu$. Bedeutet h die Dicke der Kapillarschicht, so gilt demgemäß:

$$(1) \quad 25\ \mu\mu > h > 5\ \mu\mu.$$

§ 2. Der Druck in der Kapillarschicht.

Betrachten wir wieder die Flüssigkeitslamelle in Fig. 1. Für niedrige Temperaturen läßt sich leicht zeigen, daß *parallel der Oberfläche* der Lamelle in den Kapillarschichten, welche die Lamelle oben und unten begrenzen, große *negative* Drucke herrschen müssen. Denken wir z. B. an Wasser bei 0° , wo der Dampfdruck bei unserer Betrachtung vernachlässigt werden kann. Der Teil der Lamelle rechts von einer Ebene BB_1 senkrecht auf AA_1 ist im Gleichgewicht mit einer äußeren Kraft bei A_1 , welche wir als die zweifache Kapillartension messen, und mit der Wirkung der Lamelle links von BB_1 auf den betrachteten Teil. *Zwischen* den zwei Kapillarschichten, welche die Lamelle begrenzen, ist der Druck dem äußeren Druck (Dampfdruck) gleich. Wenn also der Dampfdruck bei 0° vernachlässigt wird, so ist auch der Druck *zwischen* den Kapillarschichten Null. Das heißt: Kohäsion und thermischer Druck können in diesem Falle *im Innern* der Lamelle *zwischen* den Kapillarschichten einander entgegengesetzt gleichgesetzt werden. *In jeder der zwei Kapillarschichten* muß deshalb eine von *rechts nach links* gerichtete Kraftwirkung sein, welche der Kraft H (der Laplaceschen Kapillarkonstante) das Gleichgewicht hält. Da diese Kraft in bezug auf den betrachteten Teil der Lamelle (zwischen BB_1 und A_1) nach *außen* gerichtet ist, muß sie als ein *negativer* Druck aufgefaßt werden, was einfach sagt, daß die Kohäsion größer ist als der thermische Druck.¹⁾

1) Selbstverständlich in eine Richtung *parallel* der Oberfläche der Lamelle.

Nennen wir diesen negativen Druck *pro Einheit* der betrachteten Oberfläche (diese Druckfläche muß sehr klein gedacht werden und ist senkrecht auf AA_1) p_2 und die Dicke der Kapillarschicht h , so hat man also als Bedingung für das Gleichgewicht:

$$(2a) \quad 2 \int_1^2 p_2 dh + 2H = 0,$$

wo p_2 als positiv betrachtet werden muß, wenn er von links nach rechts gerichtet ist. Gleichung (2a) gibt:

$$H = - \int_1^2 p_2 dh.$$

Nennt man \bar{p} den *mittleren* Druck *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht, so daß:

$$\frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh = \bar{p},$$

so hat man also:

$$(2b) \quad \bar{p} = - \frac{H}{h}.$$

Für Wasser ist die Kapillarkonstante $H = 76$ (Dyne pro cm oder Erg pro cm^2), während für Seifenlösung h zwischen 5 und 25μ liegt. Wählen wir also $h = 10 \mu$, so gibt die Berechnung:

$$\bar{p} = - \frac{76}{10^{-6}} = - 76 \cdot 10^6 \text{ Dyne pro cm}$$

oder rund

$$- 76 \text{ Atmosphären.}$$

Da die schwarzen Flecken (wenigstens kürzere Zeit dauernd) im Gleichgewicht sind mit den dickeren Teilen der Lamelle, und die Dicke der schwarzen Flecken nach den Messungen von Reinold und Rücker 5μ oder kleiner ist, so können in den schwarzen Flecken einer Seifenlösungslamelle negative Drucke von $- 150$ Atmosphären und mehr bestehen.

Daß der Druck *senkrecht* zur Oberfläche der Kapillarschicht dem Dampfdruck gleich ist, läßt sich auf folgende Weise zeigen. Wählen wir ein Achsensystem, so daß die x - und y -Achse *parallel* und die z -Achse *senkrecht* zur Schicht

ist, so gibt die bekannte Betrachtung der Elektrizitätstheorie unmittelbar:

$$\frac{\partial p_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = 0,$$

wenn wir u. l. die Wirkung der Schwere vernachlässigen und p_{zz} etc. die gewöhnliche Bedeutung haben. Nun können sich die Eigenschaften einer ebenen Kapillarschicht nicht in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche ändern und deshalb:

$$\frac{\partial p_{xz}}{\partial x} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} = 0.$$

Also:

$$\frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = 0 \quad \text{oder} \quad p_{zz} = \text{konst.}$$

In den *homogenen* Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, welche die Kapillarschicht begrenzen, hat aber der Druck in jeder Richtung denselben Wert und ist dem Dampfdruck gleich. Also: $p_{zz} = \text{Dampfdruck}$. Setzen wir: $p_{zz} = p_1$.

Der Druck im Innern der Kapillarschicht *senkrecht* zu ihrer Oberfläche ist deshalb dem Dampfdruck gleich.

§ 3. Der Mittelwert \bar{p} des Druckes p_z parallel der Oberfläche der Kapillarschicht im Zusammenhang mit den theoretischen Isothermen.

Wenn der Dampfdruck vernachlässigt werden kann, fanden wir für den Mittelwert \bar{p} des Druckes p_z parallel der Oberfläche der Kapillarschicht:

$$(2b) \quad \bar{p} = -\frac{H}{h},$$

wo h die „Dicke“ der Schicht bedeutet.¹⁾

Im *allgemeinen* Falle aber gibt die Betrachtung von Fig. 1, als Bedingung für das Gleichgewicht:

$$(3a) \quad 2 \int_1^2 p_z dh - 2 p_1 h + 2 H = 0.$$

1) Die „Dicke“ der Kapillarschicht ist eine Strecke senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht, längs welcher die Änderungen der Dichte nicht gegenüber den Dichten selbst vernachlässigt werden können.

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die „Endflächen“ der Schicht bez. bei der flüssigen und Dampfphase, also wenn wieder

$$\frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh = \bar{p}$$

gesetzt wird:

$$(3b) \quad H = (p_1 - \bar{p})h \quad \text{oder} \quad h = \frac{H}{p_1 - \bar{p}}.$$

Die Dicke der Kapillarschicht ist also das Verhältnis zwischen der Kapillarkonstante und der Differenz zwischen dem Dampfdruck und dem mittleren Druck, parallel der Oberfläche der Schicht. *Wir wollen nun zeigen, daß der Mittelwert \bar{p} gleichgesetzt werden kann einem Druck, welcher in einfachen Zusammenhang mit der theoretischen Isotherme von Thomson-van der Waals gebracht werden kann.*

Nennen wir die Attraktion zwischen zwei Molekeln eines elementaren Körpers, bei dem kleinst möglichen Abstand ihrer Kräftzentra (solche vorausgesetzt) F , ein Abstand, welcher also bei kugelförmigen Molekeln ihren Diametern gleichkommt, so wird die Kraft bei einem größeren Abstand eine Funktion von F und diesem Abstand.

Eine strenge Definition des Radius der Wirkungssphäre kann man also nur allein geben, wenn im voraus festgestellt wird, bis auf welchen Bruchteil von F die Attraktion zwischen den Molekeln bei Vergrößerung des Abstandes gesunken sein darf, um sie zu vernachlässigen. Die Kenntnis des Radius der Attraktionssphäre bei Untersuchungen über die Eigenschaften der Kapillarschicht ist aber aus folgenden Gründen nicht nötig. *So viel ist n. l. sicher, daß die Radien der Molekeln so klein sind gegenüber dem Radius der Wirkungssphäre, daß wir für eine homogene Phase das Potential der Laplace-Gauss'schen Volumkräfte der Dichte proportional setzen dürfen.* Im Innern der Kapillarschicht können die Änderungen der Dichte von Punkt zu Punkt nicht vernachlässigt werden gegenüber den Dichten selbst und das Potential der Attraktionskräfte zwischen den Volumelementen ist nicht mehr der Dichte proportional.

Um Berechnungen zu machen, müssen wir also die Dicke der Kapillarschicht kennen. Da nun diese letzte Größe wieder eine Funktion des Radius der Wirkungssphäre ist, könnte es

scheinen, als ob wir auch *diese* Größe kennen müßten. *Theoretisch* ist das auch wirklich der Fall. *Praktisch* aber gibt es *keine* Schwierigkeit bei den Berechnungen, denn nur auf eine gewisse Strecke ist (Gleichungen 3a und 3b) p_2 von p_1 merkbar verschieden und liefern die Änderungen der Dichten von Punkt zu Punkt Werte, welche bei der Berechnung von H in Betracht kommen. Nichts hindert also, die „Dicke“ der Kapillarschicht, wie wir getan haben, durch Gleichung (3b) zu *definieren*.

Um bei der Berechnung der Größen, welche dazu dienen, die Eigenschaften der Kapillarschicht zu beschreiben, nicht immer mit unendlichen Reihen zu arbeiten, führen wir eine bestimmte Potentialfunktion ein. Ist n. l. der Diameter der Molekeln klein gegenüber dem Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte und ersetzt man die Flüssigkeits-, Dampf- und Kapillarschicht durch eine *stetig ausgedehnte Materie* in Laplace-Gausscher Weise, so wird, wie schon bemerkt worden, das Potential im Innern einer homogenen Phase (Flüssigkeit oder Dampf) der Dichte proportional, und die einfachste Form der Potentialfunktion, welche *dieser* Voraussetzung und den gewöhnlichen Bedingungen der Kapillaritätstheorie genügt, wird für zwei Flüssigkeitselemente:

$$-f \frac{e^{-qr}}{r},$$

falls q groß genug gewählt wird.¹⁾

Die Differentialgleichung, welche das Potential V der Volumkräfte in Zusammenhang mit der Dichte ϱ im betrachteten Punkt bringt, ist:

$$\Delta^2 V = q^2 V + 4\pi f \varrho.$$

Weiter sind die Spannungen oder Kohäsionen bez. *in der Richtung* und *senkrecht auf* der Richtung der Kräftelinien:

$$(4) \quad S_1 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{\lambda^2} \right\},$$

$$(5) \quad S_2 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2} \right\},$$

wo q durch $1/\lambda$ ersetzt ist. λ ist deshalb eine Strecke.²⁾

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 617. 1904 und Zeitschr. f. phys. Chemie 48. p. 18. 1904.

2) G. Bakker, Ordentliche Versammlung der naturph. Abt. der Konink. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam. Nov. 1899.

Für $q = 0$ oder $\lambda = \infty$, wird die Potentialfunktion $-f/r$ und die Ausdrücke für die Kohäsionen transformieren sich in die der bekannten Spannungen der Maxwellschen Theorie der Elektrostatik.

Für die Potentialfunktion:

$$-f \frac{e^{-qr}}{r}$$

und ihre Verallgemeinerung:

$$\frac{A e^{-\alpha r}}{r} + \frac{B e^{-\beta r}}{r} + \frac{C e^{-\gamma r}}{r} + \text{etc.}$$

hat C. Neumann¹⁾ die folgenden Sätze gefunden:

Die Einwirkung einer *homogenen materiellen* Kugelfläche auf äußere Punkte wird, bei Zugrundelegung des Gesetzes:

$$\varphi(r) = \frac{A e^{-\alpha r}}{r},$$

genau dieselbe, als rührte sie her von einem einzigen im Zentrum der Fläche befindlichen materiellen Punkte.

Und zwar hat die Masse M dieses der gegebenen Fläche äquivalenten materiellen Punktes den Wert:

$$M = M \frac{e^{\alpha R} - e^{-\alpha R}}{2 \alpha R} = M \left(1 + \frac{(\alpha R)^2}{\pi^3} + \frac{(\alpha R)^4}{\pi^5} + \dots \right),$$

wo M die Gesamtmasse der gegebenen Fläche, und R den Radius derselben bezeichnet.

Der verallgemeinerte Satz wird nun leicht ersichtlich.

Ich habe das Problem umgekehrt und mich gefragt, wie muß die Potentialfunktion beschaffen sein, soll für das Agens der Neumannschen Eigenschaft genügt werden und *zwei* Antworten bekommen.²⁾

Diese Funktionen sind:

$$(6) \quad \varphi(r) = \frac{A e^{-qr} + B e^{qr}}{r}$$

und

$$(7) \quad \varphi(r) = \frac{A \sin(qr + \alpha)}{r}.$$

1) Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen mit besonderer Rücksicht auf die elektrischen Wirkungen von Dr. C. Neumann p. 117.

2) G. Bakker, Ordentl. Versammlung der naturph. Abt. der Konink. Akad. van Wetenschappen zu Amsterdam. Nov. 1899.

Wenn wir uns also beschränken auf Kräfte, wie sie in einer Theorie der Kapillarität betrachtet werden, so ist die einzige Funktion, welche genügt:

$$q(r) = -f \frac{e^{-qr}}{r}$$

und das ist die Neumannsche Potentialfunktion in ihrer einfachsten Gestalt. Selbstverständlich ist es, daß man den Satz auch auf eine Vollkugel ausdehnen darf.

Aus den Gleichungen (4) und (5) folgt sofort, daß der hydrostatische Druck, ebenso wie die Kohäsion, abhängig von der betrachteten Richtung¹⁾ sein muß. Dieser Druck, d. h.: die *ganze* Wirkung zwischen zwei einander berührenden Flüssigkeitsteilen ist die Resultante zweier Kräfte verschiedener Natur; n. l.: thermischer Druck und Kohäsion, und während die erste dieser Kräfte (bei einer bestimmten Temperatur) nur eine Funktion der Dichte ist, lernen wir die Kohäsion kennen als *abhängig* von der Richtung.

Wird der thermische Druck durch θ angegeben und sind p_1 und p_2 für einen bestimmten Punkt bez. die Drucke senkrecht auf und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht (p_1 ist also der Dampfdruck), so ist in der ersten Richtung:

$$p_1 = \theta - S_1$$

und in der zweiten:

$$p_2 = \theta - S_2.$$

Deshalb:

$$p_1 - p_2 = S_2 - S_1,$$

oder zufolge (4) und (5)

$$8) \quad p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2.$$

Für einen bestimmten Punkt im Innern der Kapillarschicht ist also die Differenz der hydrostatischen Drucke in einer Richtung bez. senkrecht auf und parallel ihrer Oberfläche dem Quadrat der Intensität des Kräftefeldes proportional.

Immer ist deshalb für jeden Punkt der Kapillarschicht:

$$p_1 > p_2.$$

1) Es folgt auch schon hieraus, daß die Änderung der Dichte von Punkt zu Punkt in der Kapillarschicht abhängig von der Richtung ist. Der Gradient der Dichte steht senkrecht auf ihrer Oberfläche.

Bei der kritischen Temperatur verschwindet die Kapillarschicht und

$$p_1 = p_2$$

durch die ganze Masse.

Für einen Körper in der Nähe (oberhalb) ihrer Schmelztemperatur kann der Dampfdruck vernachlässigt werden und

$$0 > p_2.$$

Für jeden Punkt in einer Kapillarschicht aus Wasser z. B. ist also der hydrostatische Druck parallel der Oberfläche der Schicht in der Nähe von 0° negativ. Weshalb der Mittelwert dieser Drucke p_2 einen großen negativen Wert erhält, haben wir bereits gezeigt.

In den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, welche die Kapillarschicht an beiden Seiten begrenzen¹⁾ wo der Gradient der Dichte Null ist und also auch die Intensität des Kräftefeldes der Laplaceschen Volumkräfte, ist:

$$\frac{dV}{dh} = 0$$

und Gleichung (8) geht über in:

$$p_1 = p_2.$$

Wir erhalten also in diesem Falle die gewöhnliche archimedische Auffassung des hydrostatischen Druckes (als unabhängig von der Richtung) zurück.²⁾

1) Wir denken uns immer die Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf.

2) Von einem rein wissenschaftlichen Standpunkte aus betrachtet, gibt es keine homogenen Phasen, denn jede Flüssigkeit ist zusammendrückbar und steht unter dem Einfluß äußerer Kräfte. Es gibt also einen Gradienten der Dichte und hieraus folgt unmittelbar ein gleiches für das Potential der inneren Kräfte der Kohäsion. Im allgemeinen ist aber der Wert dieses Gradienten dV/dh zu geringfügig, um Einfluß auszuüben. Bei der Kapillarschicht, wo über eine Strecke von der Größenordnung 10μ die Dichte von ϱ_1 (Flüssigkeitsdichte) zu ϱ_2 (Dampfdichte) abnimmt, verhält sich die Sache ganz anders. Da der Gauss'sche Wert des Potentials V in der flüssigen Phase $-2a\varrho_1$ und in der Dampfphase $-2a\varrho_2$ ist, können wir als Mittelwert von dV/dh also setzen:

$$(I) \quad \frac{2a(\varrho_1 - \varrho_2)}{h},$$

wenn h die Dicke der Kapillarschicht bedeutet (vgl. p. 46).

Die Betrachtung der Thomson-van der Waalsschen theoretischen Isotherme $HGPK$ lehrt, daß das thermodynamische

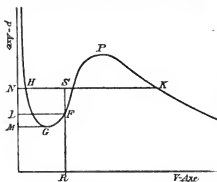


Fig. 4.

Potential $\mu = \int v dp$ in drei Punkten H , F und K denselben Wert hat. Die Punkte H und K sind die Schnittpunkte der theoretischen und physischen Isotherme, während im Punkte F die Oberfläche $NHGMN$ der Oberfläche $LFGML$ gleich ist und deshalb:

$$\int_1 v dp = 0.$$

Der Index 1 bezieht sich auf die flüssige Phase, welche die Kapillarschicht nach einer Seite begrenzt und korrespondiert also mit dem Punkt H (Fig. 4).

Den Wert der Kapillarkonstante haben wir gegeben (Gleichung 3a und 3b) durch:

$$(3b) \quad H = \int_1^2 (p_1 - p_2) dh$$

oder zufolge (8):

$$(II) \quad H = \frac{1}{4\pi f} \int_1^2 \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 dh.$$

Durch Substitution des Wertes für dV/dh aus (I)

$$H = \frac{1}{\pi f} \frac{a^2 (\varrho_1 - \varrho_2)^2}{h}.$$

Als Größenordnung der Dicke der Kapillarschicht erhalten wir also:

$$(III) \quad h = \frac{1}{\pi f} \frac{a^2 (\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}.$$

Genauere Betrachtungen ergaben mir (Ann. d. Phys. 15. p. 550. 1904):

$$(IV) \quad h = \frac{64}{50\pi f} \frac{a^2 (\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}$$

und die Berechnungen lehrten, daß die Formel (IV) wirklich in Übereinstimmung war mit den Beobachtungen von Quincke, Reinold u. Rücker und Vincent. Der angenäherte Wert (III) differiert mit dem genaueren Wert (IV) nur um den Faktor 64/50.

Wir wollen nun zeigen, daß der Druck RF (Fig. 4) dem mittleren Druck \bar{p} in der kapillaren Schicht (also parallel ihrer Oberfläche) gleichgesetzt werden kann. Also:

$$\bar{p} = \frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh = RF.$$

Zwischen der Laplaceschen Kapillarkonstante H , der Dicke der Kapillarschicht h und dem Wert eines Druckes, welcher in der Thomson-van der Waalsschen theoretischen Isotherme (Fig. 4) durch SF dargestellt wird, soll deshalb die Beziehung bestehen:

$$(3b) \quad h = \frac{H}{SF}.$$

Es kann vielleicht befremden, daß die kleine Größe h , von der Größenordnung $10 \mu\mu$, als das Verhältnis zwischen der Kapillarkonstante und SF , also ein Unterteil des Dampfdruckes RS , gefunden werden kann. Ich bemerke aber hierzu, daß Fig. 4 korrespondiert mit einer ziemlich hohen Temperatur. Van der Waals hat jedoch mit Hilfe seiner Zustandsgleichung (a und b als Konstanten betrachtet) berechnet, daß für eine Temperatur (absolute) $= 0,844 \times$ die kritische, die Isotherme schon die Volumenachse tangiert, so daß bei dieser Temperatur der Punkt G auf der Volumenachse zu denken ist. Fig. 4 hat also Bezug auf Temperaturen nicht weit von der kritischen entfernt und H hat also auch einen kleinen Wert. In der Nähe des Schmelzpunktes dagegen wird RS (der Dampfdruck) sehr klein, kann sogar vernachlässigt werden, aber G und F kommen nun tief unterhalb der Volumenachse zu liegen. Ist also für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes H groß, so ist es auch SF .

In dieser Zeitschrift¹⁾ habe ich den Verlauf der Kurven, welche das Potential V der Volumkräfte und dessen Derivirte dV/dh in ihrer Abhängigkeit zu einer Strecke h , senkrecht auf der Kapillarschicht, darstellen, angegeben. Fig. 5 stellt die V -Kurve dar und Fig. 6 die dV/dh -Kurve. Der Punkt Q der Fig. 5 korrespondiert mit dem gleichnamigen Punkt der Fig. 6.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 546 u. 547. Figg. 3 u. 4.

Für diesen Punkt ist $d^2 V/dh^2 = 0$. Wir wollen nun weiter zeigen, daß dieser Punkt korrespondiert mit dem Punkt F der theoretischen Isotherme (Fig. 4). (Korrespondieren will

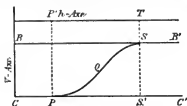


Fig. 5.

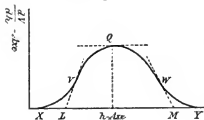


Fig. 6.

hier besagen: in dem Punkt der Kapillarschicht, wo die Werte bez. von V und dV/dh durch den Punkt Q in Fig. 5 und Fig. 6 gegeben sind, hat die Dichte denselben Wert wie die Dichte, welche korrespondiert mit dem Punkt F in Fig. 4.)

Betrachten wir n. l. ein Säulchen im Innern der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche, so müssen die thermischen Drucke auf ihre Endflächen im Gleichgewicht sein mit den Laplaceschen Volumkräften

der Kohäsion, und das gibt für ein Differentialsäulchen die Bedingung:

$$(9) \quad d\theta = -\rho dV, \quad 1)$$

wo ρ die Dichte, V das Potential der Volumkräfte und θ der thermische Druck im betrachteten Punkte darstellen.

Denken wir uns weiter eine homogene Phase, welche (bei der betrachteten Temperatur) dieselbe Dichte hat wie im betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so wird die Kohäsion durch den Laplaceschen Ausdruck $a\rho^2$ vorgestellt und man hat:

$$(10a) \quad p = \theta - a\rho^2. \quad 2)$$

Also:

$$(10b) \quad dp = d\theta - 2a\rho d\rho.$$

1) Äußere Kräfte werden nicht berücksichtigt.

2) Wenn man für θ den van der Waalsschen Ausdruck $\theta = RT/v - b$ substituiert, so erhält man seine bekannte Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Da nun der thermische Druck bei gegebener Temperatur eine reine Dichtefunktion ist, so können wir den Wert aus (10b) in (9) substituieren und erhalten:

$$-dV = v dp + 2a d\rho$$

und nach Integration, wenn das thermodynamische Potential $\int v dp$ durch μ dargestellt wird:

$$-V = \mu + 2a\rho + \text{Konst.}$$

Für die flüssige (und dampfförmige) Phase, welche die Kapillarschicht berührt, ist das Potential der Volumkräfte durch den Gauss'schen Ausdruck:

$$V_1 = -2a\rho_1^1)$$

gegeben. Ist also μ_1 der Wert des thermodynamischen Potentials in der flüssigen Phase, so erhält man:

$$(11) \quad V + 2a\rho = \mu_1 - \mu.$$

Bemerkung: Wenn wir auch äußere konservative Kräfte betrachtet hätten, so würden wir gefunden haben:

$$(1a) \quad V' + V + 2a\rho = \mu_1 - \mu + V'_1,$$

wenn V' das Potential dieser äußeren Kräfte darstellt. Allgemein ist also:

$$(1b) \quad V' + V + \mu = \mu_1 - 2a\rho + V'_1.$$

Allein deshalb, wenn die Dichteänderungen von Punkt zu Punkt vernachlässigt werden können und also das Potential der Volumkräfte durch

$$V = -2a\rho$$

ausgedrückt werden darf, erhalten wir die bekannte Gibbs'sche Bedingung:

$$(II) \quad V' + \mu = \text{Konst.},$$

oder: die Summe des Potentials der äußeren Kräfte und des thermodynamischen Potentials ist konstant. Ebensovienig aber wie die elektromagnetischen Gleichungen für quasi-stationäre elek-

1) Als Nullzustand nehmen wir die unendliche Verdünnung. Die Größe a ist der Koeffizient a des Laplace'schen Ausdruckes für die Kohäsion. Man hat aber nicht $e_1 = -a\rho_1$, wenn e die potentielle Energie der molekularen Attraktionskräfte bedeutet. Welche Bedeutung das Verhältnis e_1/ρ_1 hat, habe ich in meiner Inauguraldissertation nachgewiesen (1888).

trische Ströme auf Herzsche Schwingungen angewendet werden dürfen, ebenso wenig kann man also die Bedingung (II) von Gibbs für quasi-homogene Phasen auf die Kapillarschicht anwenden.

Kehren wir wieder zurück zu unseren Betrachtungen über die Größen, welche dazu dienen, die Eigenschaften der Kapillarschicht zu beschreiben.

Die Differentialgleichung (§ 2) für das Potential V der Attraktionskräfte der Volumelemente war:

$$\Delta^2 V = q^2 V + 4\pi f \varrho.$$

Diese Gleichung wird für eine ebene Kapillarschicht, wo sich die Eigenschaften nur in einer Richtung senkrecht auf ihre Oberfläche von Punkt zu Punkt ändern:

$$(12a) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = V + 4\pi f \lambda^2 \varrho.$$

Hierin bedeutet λ den reziproken Wert von q ; also $\lambda = 1/q$. Da weiter für eine homogene Phase $d^2 V/dh^2$ verschwindet, und in diesem Falle das Potential V durch $-2a\varrho$ ausgedrückt wird, so besteht die Beziehung:

$$(12') \quad 4\pi f \lambda^2 = 2a \quad \text{oder} \quad a = 2\pi f \lambda^2.$$

Gleichung (12a) wird deshalb:

$$(12b) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = V + 2a\varrho.$$

Aus (11) und (12b) folgt sofort:

$$(13) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = \mu_1 - \mu$$

und es war diese Gleichung, welche mir im Zusammenhang mit der theoretischen Thomson-van der Waalsschen Isotherme den Verlauf der Kurven für V und dV/dh in ihrer Abhängigkeit von h gab.

Der Punkt F in Fig. 4 repräsentiert eine homogene Phase, wofür das thermodynamische Potential μ denselben Wert (μ_1) hat, wie in der homogenen Flüssigkeits- und Dampfphase. Also $\mu = \mu_1$. Hieraus folgt unmittelbar (Gleichung (13)):

$$\frac{d^2 V}{dh^2} = 0.$$

Wir sehen also, daß wirklich der Punkt F der Fig. 4 korrespondiert mit den Punkten Q der Figg. 5 und 6; d. h. im Punkt der Kapillarschicht, wo die Intensität dV/dh der Attraktionskräfte ein Maximum ist, hat man dieselbe Dichte wie im Punkt F (Fig. 4) der theoretischen Isotherme, wo $\mu = \mu_1$.

Zwischen dem Dampfdruck p_1 , dem Druck $RF = p$ (Fig. 4), der Kapillarkonstante H , der Densitäten der Flüssigkeit bez. des Dampfes ϱ_1 und ϱ_2 und der Strecke LM (Fig. 6) fand ich weiter die zwei Beziehungen:

$$(14) \quad 2\sqrt{2\pi f} \cdot \sqrt{p_1 - p} \cdot LM = 3a(\varrho_1 - \varrho_2)$$

und

$$(15) \quad 8a(\varrho_1 - \varrho_2)\sqrt{p_1 - p} = 5H\sqrt{2\pi f},$$

wo f die Konstante der Potentialfunktion

$$-f \cdot e^{-\frac{r}{\lambda}}$$

bedeutet.

Durch Multiplikation dieser Gleichungen erhält man:

$$(16) \quad LM = \frac{15}{16} \frac{H}{p_1 - p}.$$

Da nun die Strecke, welche wir als die „Dicke“ der Kapillarschicht auffassen können, durch XY (Fig. 6) angegeben wird und deshalb etwas größer als die Strecke LM ist, können wir für die Dicke der Kapillarschicht setzen:

$$(17a) \quad h = \frac{H}{p_1 - p},$$

oder

$$(17b) \quad H = p_1 h - p h.$$

Nun war auch (Gleichung (3a) und (3b))

$$H = p_1 h - \frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh \cdot h.$$

Also können wir setzen:

$$p = RF = \frac{1}{h} \int_1^2 p_1 dh = \bar{p},$$

Oder: der Mittelwert des Druckes p_2 in der Kapillarschicht ihrer Oberfläche parallel ist dem Druck $R F$ im Punkt F der theoretischen Isotherme, wo $\mu = \mu_1$, gleich.

Oder: Die Dicke der Kapillarschicht kann betrachtet werden als das Verhältnis zwischen der Kapillarkonstante und der Differenz zwischen den zwei **ungleichen** Drucken, wofür das thermodynamische Potential **denselben Wert** hat.

Die Gleichungen (14), (15) und (17a) geben:

$$(18) \quad p_1 - \bar{p} = \frac{25 \pi f}{32} \left[\frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)} \right]^2.$$

Weiter ist der Ausdruck $H/\varrho_1 - \varrho_2$ bekanntlich der Steighöhe einer Flüssigkeit in einer Kapillare proportional und also eine lineare Funktion der Temperatur. So fand z. B. Verschaffelt¹⁾ für die Steighöhe von CO_2 in einer Kapillare, welche einen Radius von 0,0441 mm hätte:

$$\text{Steighöhe} = 26,04 - 0,825 t.$$

Nun ist:

$$\frac{26,04}{0,825} = 31,5.$$

Wir können also setzen:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \beta \left(1 - \frac{T}{T_n} \right),$$

wenn β eine Konstante bedeutet. In Gleichung (18) war a der Koeffizient der Formel von Laplace für die Kohäsion und f die Konstante der in dieser Theorie gebrauchten Formel der Neumannschen Potentialfunktion:

$$-f e^{-\frac{r}{\lambda}}.$$

Bedeutet α also eine neue Konstante, so wird (18):

$$(19) \quad p_1 - \bar{p} = \alpha \left(1 - \frac{T}{T_n} \right)^2.$$

Die Differenz der Drucke bez. senkrecht auf und der Ober-

1) J. E. Verschaffelt, Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam (ordentl. Versammlung April 1896).

fläche einer ebenen Kapillarschicht parallel¹⁾, ändert sich entsprechend den Quadraten der Differenz zwischen der kritischen und der betrachteten Temperatur.

In der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur liegen keine Beobachtungen vor, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Beziehung (19) bis zu der kritischen Temperatur erfüllt ist, denn die Theorie der Kapillarität von van der Waals, deren Voraussetzungen in der Nähe der kritischen Temperatur am ehesten erfüllt sind, gibt in der unmittelbaren Nähe dieser Temperatur:

$$H = H_0 \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^{1/2},$$

wo H_0 eine Konstante darstellt, und weiter:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \alpha \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^{1/2},$$

wo α eine zweite Konstante ist. Also wird nun auch:

$$(20) \quad \frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \kappa \left(1 - \frac{T}{T_n}\right).$$

Wenn die Drucke p_1 (Dampfdruck) und \bar{p} (mittlerer Druck der Oberfläche der Kapillarschicht parallel) in Atmosphären ausgedrückt werden, fand ich für Äther:

$$\kappa = 238.^2)$$

Deshalb:

$$(21) \quad p_1 - \bar{p} = 238 \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^2,$$

oder wenn wir nach van der Waalsscher Schreibweise $T/T_n = m$ setzen:

$$p_1 - \bar{p} = 238(1 - m)^2.$$

Substituieren wir für den Dampfdruck p_1 die van der Waalssche empirische Formel:

$$p_1 = p_n \cdot 10^{-3,06 \frac{1-m}{m}},$$

1) Dieser Druck ist ein mittlerer Druck:

$$\bar{p} = \frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh.$$

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 51. p. 358. 1905.

so hat man für den Wert von m , wobei der mittlere Druck \bar{p} Null wird:

$$p_{\infty} \cdot 10^{-8,06 \frac{1-m}{m}} = 238(1-m)^2.$$

Für Äther ist $p_{\infty} = 35,6$ Atmosphären, und man findet leicht:

$$m = 0,82,$$

oder:

$$t = 110,7^{\circ} \text{ Cels.}$$

Berechnet man nun die Dicke der Kapillarschicht aus (3 b), § 3, wenn $\bar{p} = 0$ gesetzt wird, so daß:

$$h = \frac{\text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}},$$

so findet man:

$$h = 8,5 \mu\mu.$$

Bei $110,7^{\circ}$ ist also nach unserer Theorie die Dicke einer ebenen Kapillarschicht aus Äther von derselben Größenordnung wie die einer Seifenlamelle bei gewöhnlicher Temperatur nach den Messungen von Reinold und Rücker (Ende § 2).

Wie oben bemerkt, ist der mittlere Druck \bar{p} *parallel der Oberfläche* der Kapillarschicht gleichwertig mit dem Druck einer homogenen Phase, welche korrespondiert mit einem Punkt F (Fig. 4) der thermischen Isotherme, wie das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in dem homogenen flüssigen und dampfförmigen Phasen, also

$$\text{Fläche } NHGMLN = \text{Fläche } LFGML.$$

Finden wir also durch Berechnung, daß für $m = 0,82$, RF Null ist, so daß der Punkt F (Fig. 4) auf der Volumenachse liegt, so ist das im guten Einklang mit der Berechnung von van der Waals¹⁾, welche lehrt, daß für

$$m = \frac{27}{32} = 0,844$$

die Volumenachse die Isotherme tangiert und also der Punkt G auf der Volumenachse liegt.

Für alle Körper, die mit Äther gleichförmig sind, findet man leicht die Dicke der Kapillarschicht durch die Bemerkung, daß bei übereinstimmenden Temperaturen diese Größen sich

1) Mit Hilfe seiner Zustandsgleichung, wenn a und b als Konstanten betrachtet werden.

verhalten wie die Kubikwurzeln aus den kritischen Volumen oder wie die Ausdrücke:

$$\sqrt[3]{\frac{T_c}{p_c}}$$

für diese Körper.

§ 4. Eigenschaften des Punktes im Innern der Kapillarschicht, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes.

Zufolge Gleichung (13) fanden wir schon, daß für den Punkt, wo:

$$\mu = \mu_1,$$

die Intensität des Kraftfeldes des Volumkräfte ein Maximum war, oder:

$$(22) \quad \frac{d^2 V}{d h^2} = 0.$$

Gleichung (12b) gibt nun weiter:

$$(23) \quad V = -2 a \varrho.$$

Senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht fanden wir den Wert der Kohäsion:

$$(4) \quad S_1 = -\frac{1}{8 \pi f} \left\{ \left(\frac{d V}{d h} \right)^2 - \frac{V^2}{\lambda^2} \right\}.$$

Da nun der hydrostatische Druck in dieser Richtung dem Dampfdruck p_1 gleich war (vgl. Ende § 2) und für jede Richtung der hydrostatischen als die Differenz zwischen dem thermischen Druck θ und der Kohäsion betrachtet werden kann, erhalten wir:

$$p_1 = \theta - S_1 = \theta + \frac{1}{8 \pi f} \left(\frac{d V}{d h} \right)^2 - \frac{V^2}{8 \pi f \lambda^2},$$

oder, da:

$$(12') \quad a = 2 \pi f \lambda^2,$$

$$(24) \quad p_1 = \theta + \frac{\lambda^2}{4 a} \left(\frac{d V}{d h} \right)^2 - \frac{V^2}{4 a}.$$

Für eine homogene Phase, welche (bei der betrachteten Temperatur) dieselbe Dichte hat wie im betrachteten Punkt der Kapillarschicht, war weiter der Druck:

$$(10a) \quad p = \theta - a \varrho^2.$$

Durch Elimination von θ , V und ϱ (die letzte Größe verschwindet, da zwei Termen gegeneinander wegfallen), zwischen (24), (23) und (10a) findet man leicht:

$$(25) \quad \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = \frac{4a}{\lambda^2} (p_1 - p).$$

Nun ist für *jeden* Punkt:

$$(8) \quad p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f} \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = \frac{\lambda^2}{2a} \left(\frac{dV}{dh}\right)^2,$$

deshalb hat man für den betrachteten Punkt:

$$p_1 - p = \frac{p_1 - p_2}{2},$$

oder:

$$(26) \quad p = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Im Punkt¹⁾ der ebenen Kapillarschicht, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf), welche die Kapillarschicht begrenzen, hat man also die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

I. Die Intensität des Kräftefeldes der Attraktionskräfte der Volumenteile ist ein Maximum (Gleichung (22)) (Punkt *Q* in Figg. 5 und 6).

II. Das Potential der Volumkräfte hängt von der Dichte im betrachteten Punkt auf dieselbe Weise ab, wie in einer homogenen Phase (Flüssigkeit oder Dampf) (Gleichung (23)).

III. Die Differenz zwischen den Drucken *bez. senkrecht zu* und *parallel der Oberfläche* der Kapillarschicht ist ein Maximum. (Unmittelbare Folge von Gleichung (8), wo nun $(dV/dh)^2$ einen Maximalwert hat.)

IV. Der Wert des Druckes in einer *homogenen* Phase mit einer Dichte im betrachteten Punkt *Q* ist der Mittelwert der beiden Drucke senkrecht auf und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht in diesem Punkt (Gleichung (26)). Da weiter *Q* korrespondiert mit *F* (Fig. 4) der Isotherme von J. Thomson-van der Waals und $p = R F$ auch der Mittelwert

$$\bar{p} = \frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh$$

ist, kann man einfach sagen:

Der Mittelwert der Drucke p_2 in den verschiedenen Punkten der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche ist die halbe

1) Der Punkt korrespondiert mit dem Punkt *F* der theoretischen Isotherme (Fig. 4).

Summe der Maximal- und Minimalwerte dieser Drucke p_2 , denn p_1 (der Dampfdruck) ist der *Maximum*wert von p_2 .

§ 5. Der Wert des Druckes p_2 , parallel der Oberfläche der Kapillarschicht von Punkt zu Punkt.

Haben wir in dem vorigen Paragraph die Drucke in einem ausgezeichneten Punkt der Kapillarschicht betrachtet, wollen wir nun die Drucke *von Punkt zu Punkt* verfolgen. Die Betrachtung in § 2 über den Druck p_1 *senkrecht* zur Oberfläche der Kapillarschicht war kurz, denn dieser Druck war *für jeden Punkt* in der Schicht dem Dampfdruck gleich. Sehr viel verwickelter wird die Betrachtung über den Druck *parallel* der Oberfläche. Für ihren *Mittelwert* \bar{p} fanden wir schon den Wert des Druckes RF in Fig. 4, wo F der Punkt der theoretischen Isotherme war, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie für die homogenen Phasen, so daß also für diesen Punkt:

$$\text{Fläche } NHGMLN = \text{Fläche } LFGML.$$

Untersuchen wir aber nun weiter, wie p_2 sich von Punkt zu Punkt in der Kapillarschicht ändert.

Gleichung (8):

$$(8)^1) \quad p_1 - p_2 = \frac{\lambda^2}{4a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2$$

gibt für jeden Punkt im Innern der Schicht:

$$p_1 > p_2.$$

In der Nähe der Schmelztemperatur eines Körpers, wo p_1 (der Dampfdruck) vernachlässigt werden kann, hat man also:

$$-p_2 = \frac{\lambda^2}{2a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2.$$

Fanden wir in § 2, daß der Mittelwert \bar{p} der Drucke p_2 bei diesen Temperaturen negativ wird, so finden wir hier diese Eigenschaft für den Druck p_2 (parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) *für jeden Punkt*. Für jeden Punkt der Schicht ist deshalb in der Nähe der Schmelztemperatur die Kohäsion *in der Richtung ihrer Oberfläche* größer als der thermische Druck.

1) λ ist die Strecke der Potentialfunktion:

$$\text{der Volumkräfte.} \quad -f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

In dem Punkt, wo die Kraftintensität der Volumkräfte (dV/dh) ein Maximum ist, gibt weiter Gleichung (26) für $p_1 = 0$:

$$(27) \quad p_2 = 2p.$$

Da wir den Druck $p = RF$ (Fig. 4) in Gleichung (26) als den Mittelwert:

$$\bar{p} = \frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh$$

erkannten und für eine Kapillarschicht aus Seifenlösung \bar{p} etwa — 76 Atmosphäre ist¹⁾ (in der Nähe der Schmelztemperatur), so erhalten wir als Maximalwert des Druckes p_2 etwa — 150 Atm. (Gleichung (27)). *Parallel der Oberfläche in einer Kapillarschicht aus Seifenwasser können also in der Nähe von 0° negative Drucke von etwa — 150 Atm. bestehen.*

Durch Differentiation von Gleichung (8) findet man:

$$(28) \quad \frac{dp_2}{dh} = - \frac{1}{2\pi f} \frac{dV}{dh} \frac{d^2V}{dh^2}.$$

In der Kapillarschicht sind nun fünf Punkte²⁾ ausgezeichnet. Es sind die Punkte, welche bez. mit den Punkten X , V , Q , W und Y in Fig. 6 korrespondieren. X und Y korrespondieren mit den Punkten oder Ebenen, wo die Kapillarschicht bez. „beginnt“ und „endet“. V und W korrespondieren mit den Punkten, wo:

$$\frac{d^3V}{dh^3} = 0.$$

In diesen Punkten haben die Dichten in der Kapillarschicht denselben Wert, wie bez. in den Punkten G und P der theoretischen Isotherme³⁾ (vgl. Fig. 4) und wo also:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0.$$

Der fünfte Punkt endlich, wo

$$\frac{d^3V}{dh^3} = 0,$$

korrespondiert mit dem Punkt Q (Figg. 5 und 6) oder mit dem Punkt F in der theoretischen Isotherme (Fig. 4), wo das

1) § 2, oben.

2) Oder Ebenen parallel der Schicht.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 15, p. 547. 1904.

thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in den homogenen flüssigen und dampfförmigen Phasen. Die fünf Punkte korrespondieren also:

in Fig. 6 bez. mit: X, V, Q, W und Y

und

in Fig. 4 bez. mit: H, G, F, P und K .

(Korrespondieren besagt hier also einfach, daß in den übereinstimmenden Punkten die Dichte den gleichen Wert hat.)

Wir wollen der Kürze halber reden von den Punkten X, V, Q, W und Y . In X ist:

$$\frac{d^2 V}{d h^2} = 0.$$

Zufolge Gleichung (13):

$$\mu = \mu_1.$$

Zwischen X und Q ist

$$\mu < \mu_1 \quad \text{und deshalb} \quad \frac{d^2 V}{d h^2} > 0.$$

Da nun weiter immer dV/dh als positiv betrachtet werden kann, gibt also Gleichung (28) zwischen X und Q :

$$\frac{d p_2}{d h} < 0.$$

Weiter im Punkt Q , wo wieder $\mu = \mu_1$:

$$\frac{d p_2}{d h} = 0.$$

Zwischen X und Q nimmt p_2 deshalb ab von p_1 (dem Wert des Dampfdruckes) bis zu einem Minimumwert. Ebenso leicht läßt sich zeigen, daß p_2 von Q bis Y wieder zunimmt bis zu dem Anfangswert p_1 . Da auch für die Punkte X und Y :

$$\frac{d^2 V}{d h^2} = 0,$$

so wird die Tangente an der Kurve, welche p_2 als Funktion einer Strecke, senkrecht auf der Oberfläche der Kapillarschicht, darstellt, in den Punkten X, Q und Y parallel der h -Achse und ihre einfachste Gestalt wird deshalb durch Fig. 7 gegeben.

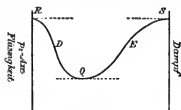


Fig. 7.

Diese Kurve hat also zwei Wendepunkte D und E . Zu-
folge (28) ist in diesen Punkten:

$$\frac{dV}{dh} \frac{d^2 V}{dh^2} = - \left(\frac{d^3 V}{dh^3} \right)^2.$$

Die Strecke RS repräsentiert die Dicke der Kapillarschicht.

Wollen wir aber die Änderungen von p_2 von Punkt zu Punkt auf einfachste Weise mit der Thomson-van der Waalsschen theoretischen Isotherme in Zusammenhang bringen, so ist es indessen geeigneter, die Drucke p_2 (parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) als Funktion von $1/\varrho = v$ (ϱ = Dichte im betrachteten Punkt der Schicht) zu betrachten.

Aus Gleichung (8) folgt:

$$-dp_2 = \frac{dV}{2\pi f} \frac{d^2 V}{dh^2}$$

oder

$$(29) \quad -\frac{dp_2}{dv} = \frac{1}{2\pi f} \frac{dV}{dv} \cdot \frac{d^2 V}{dh^2}.$$

Nun ist (Gleichung (9)):

$$(9) \quad d\theta = -\varrho dV,$$

wo θ den thermischen Druck darstellt, oder:

$$v \frac{d\theta}{dv} = -\frac{dV}{dv}$$

und weiter ist (Gleichung (13)):

$$(13) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = \mu_1 - \mu.$$

Durch Substitution in (29):

$$\frac{dp_2}{dv} = \frac{1}{2\pi f \lambda^2} v \frac{d\theta}{dv} (\mu_1 - \mu),$$

oder da $2\pi f \lambda^2 = a$:

$$(30a) \quad \frac{dp_2}{dv} = -\frac{v}{a} \frac{d\theta}{dv} (\mu - \mu_1).$$

In der van der Waalsschen Zustandsgleichung in ihrer ursprünglichen Gestalt (b also als Konstante betrachtet) ist:

$$\theta = \frac{RT}{v-b},$$

oder

$$\frac{d\theta}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2}.$$

Wir erhalten deshalb:

$$(30b) \quad \frac{dp_2}{dv} = \frac{RT}{a} \frac{v}{(v-b)^2} (\mu - \mu_1).$$

Hieraus geht hervor, daß dp_2/dv immer endlich bleibt und dasselbe Zeichen hat wie $\mu - \mu_1$. Für die Punkte der Kapillarschicht, welche korrespondieren mit den Punkten H , F und K der theoretischen Isotherme (Fig. 4), wird $dp_2/dv = 0$ und ist die Tangente an der Kurve, welche p_2 in ihrer Abhängigkeit von $v = 1/\rho$ darstellt, der Volumachse parallel.

Zwischen den Punkten H und F (kurz ausgedrückt) ist $\mu < \mu_1$ und deshalb:

$$\frac{dp_2}{dv} < 0.$$

Auf ähnliche Weise findet man

$$\frac{dp_2}{dv} > 0$$

zwischen F und K .

Die Kurve, welche den Druck p_2 (parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) als Funktion von $1/\rho$ darstellt, endet also in den Punkten H und K , parallel der Volumachse (Fig. 8), und hat bei W eine Minimumordinate. Znfolge Gleichung (26) ist weiter:

$$WF = SF.$$

Zwischen H und W und zwischen W und K hat die Kurve einen Wendepunkt.

Für d^2p_2/dv^2 finden wir aus (30b):

$$\frac{d^2p_2}{dv^2} = \frac{RT}{a(v-b)^3} \left\{ v^2 \frac{dp}{dv} - \frac{v+b}{v-b} (\mu - \mu_1) \right\}.$$

Im Punkt G ist $dp/dv = 0$, also:

$$\frac{d^2p_2}{dv^2} = - \frac{RT(v+b)}{a(v-b)^3} (\mu - \mu_1),$$

und da zwischen H und F $\mu - \mu_1$ negativ ist, wird deshalb im Punkt U :

$$\frac{d^2p_2}{dv^2} > 0.$$

Die p_2 -Kurve wendet deshalb im Punkt U ihre konvexe Seite nach der Volumachse und der erste Wendepunkt liegt also zwischen H und U .

3. *Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle;* *von O. Lehmann.*

Die fließenden Kristalle des Paraazoxyzimtsäureäthylesters von Vorländer haben die Eigenschaft, 1. sich zu kopulieren, 2. sich selbst zu teilen, 3. durch Innenaufnahme zu wachsen und 4. sich ähnlich wie Bakterien zu bewegen. Ich nannte sie deshalb „scheinbar lebende“.¹⁾ Selbstverständlich sind dieselben nicht als wirkliche Lebewesen aufzufassen. Solche müssen nach der Definition von Roux²⁾ außer den genannten Eigenschaften mindestens noch die folgenden Fähigkeiten haben: 1. Assimilation und Dissimilation, 2. Vererbung, 3. Selbsterhaltung, 4. Selbstregulation in der Ausübung aller Einzelleistungen, 5. Anpassungsfähigkeit an wechselnde äußere Verhältnisse. Anhänger der Zellentheorie verlangen ferner, daß das Gebilde einen Kern habe und eine Haut, welche beide bei der Teilung sich ebenfalls teilen.

Was den letzteren Punkt anbelangt, so wäre wohl denkbar, daß man die genannten Attribute auch den „scheinbar lebenden Kristallen“ verschaffen könnte, indem man Schichtkristalle aus zwei bez. drei verschiedenen Substanzen herstellte. Auch eine Art Assimilation könnte künstlich erhalten werden, indem man sie nicht einfach aus übersättigter Lösung wachsen, sondern durch chemische Reagentien fällen ließe. Von Selbstregulation kann aber wohl keine Rede sein und man darf wohl hierin eines der wichtigsten Merkmale eines wirklichen Lebewesens niedrigster Ordnung sehen.

Man hat mich darauf aufmerksam gemacht, in meinen oben zitierten Abhandlungen sei der Unterschied der neuen Erscheinungen von längst bekannten, dem Zusammenfließen

1) O. Lehmann, Chemikerzeit. 30. p. 1. 1906; Ann. d. Phys. 19. p. 22 und 407. 1906.

2) W. Roux, Umschau. 10. p. 141. 1906.

gewöhnlicher Öltropfen, der von Gad¹⁾ entdeckten und von Quincke²⁾ auf Differenzen der Oberflächenspannung³⁾ zurückgeführten „freiwilligen Emulsionsbildung“, dem Wachstum der zuerst von M. Traube (1867) beschriebenen „künstlichen Zellen“ und der von Virchow⁴⁾ entdeckten Myelinformen und den sogenannten „Kontaktbewegungen“⁵⁾ nicht deutlich hervorgehoben und nachgewiesen. Ich sehe mich deshalb veranlaßt, hier nochmals darauf zurückzukommen, auch aus dem in der Anmerkung am Schluß der letzten Abhandlung genannten Grunde.

Was zunächst das „Zusammenfließen“, die *Kopulation* anbelangt, so besteht der Unterschied von dem Zusammenfließen zweier gewöhnlicher Flüssigkeitstropfen darin, daß die Kristalltropfen eine innere Struktur haben und der Effekt ein verschiedener ist, je nachdem sie in übereinstimmender Orientierung zusammenfließen oder nicht.

Die Form, welche die Kristalle annehmen würden, wenn sie nicht fließend-weich, sondern hinreichend starr wären, ist in Fig. 1 dargestellt. Es ist eine optisch einachsige hemimorphe Pyramide, eventuell auch ein Prisma. Beim Hindurchsehen in der Richtung der optischen Achse erscheint ein solcher Kristall weiß, sonst gelb. Bei Pressung einer größeren Masse zwischen zwei Glasplatten wird diese an allen Stellen

1) J. Gad, E. du Bois-Reymonds Archiv f. Anat. n. Physiol. p. 181. 1878.

2) G. Quincke, Pflügers Archiv. 19. p. 129. 1879; Wied. Ann. 53. p. 593. 1894.

3) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 43. p. 516. 1891.

4) R. Virchow, Virchows Arch. 6. p. 571. 1854; ferner Neubauer, *ibid.* 36. p. 303. 1866; E. v. Brücke, Wien. Sitzungsber. 79. III. p. 267. 1879; Famintzin, Bull. de l'Acad. imp. de St. Petersh. 29. p. 414. 1884; O. Lehmann, Molekularphysik. I. p. 522 (Figg. 279 und 280). 1888; Wied. Ann. 56. p. 776. 1895, und Flüssige Kristalle p. 253. 1904.

5) Die Bezeichnung ist von mir eingeführt (Molekularphysik. I. p. 271. 1888) speziell für die von E. H. Weber (Pogg. Ann. 94. p. 447. 1855) entdeckten und von mir [Zeitschr. f. Krystallographie. 1. p. 467. 1877 (Dissertation 1876)] auf die Ausbreitungserscheinungen (vgl. die Literatur Wied. Ann. 56. p. 771. 1895) zurückgeführten *Strömungserscheinungen* und dadurch veranlaßten *Ortsveränderungen* von Flüssigkeitstropfen (Zeitschr. f. Krystall. 10. p. 12 u. 14. 1885, u. Molekularphysik 2. p. 499. 1889).

weiß und zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Man gelangt hierdurch zu der Vorstellung, die Moleküle hätten etwa die Form von (hemimorphen) Blättchen, deren optische Achse senkrecht zu ihrer Fläche steht. In einer normalen Pyramide wie Fig. 1 müßten sie, wie angedeutet, der Basis parallel angeordnet sein.

Infolge der Wirkung der Oberflächenspannung werden nun wegen der Weichheit der Substanz die Ecken und Kanten eingedrückt, und die Struktur ist, nach dem Dichroismus und dem Verhalten zwischen gekreuzten Nicols zu schließen, tatsächlich



Fig. 1.

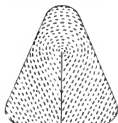


Fig. 2.

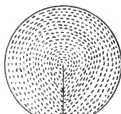


Fig. 3.

die in Fig. 2 dargestellte. Der Teil der Mittellinie, an welchem verschieden geneigte Molekülrichtungen zusammenstoßen, erscheint als schwarzer Strich, und die umgebenden konischen Molekülschichten erzeugen eine eigentümliche Lichtbrechung, welche das Auftreten des den Strich umgebenden grauen dreieckigen Hofes bedingt.¹⁾

Die bei niedrigerer Temperatur, also geringerer Konzentration der Lösung sich ausscheidenden Kristalle werden (vermutlich infolge von Einlagerung des Lösungsmittels) noch weicher, so daß sie durch die Oberflächenspannung zu kugeligen Tropfen mit Abplattung wie Fig. 3 zusammengedrückt werden.

Diese Ausdrucksweise erscheint berechtigt, wenn man die Tropfenform als das Resultat des Gleichgewichts zwischen Oberflächenspannung und Elastizität betrachtet. In Wirklichkeit

1) Es wäre von Interesse, durch die Berechnung dieser Lichtbrechung zu prüfen, ob die angenommene Struktur wirklich die tatsächlich vorhandene ist.

handelt es sich aber nicht um diesen Fall, sondern um einen Gleichgewichtszustand zwischen Kohäsion und Expansivkraft.

Erstere ist eine wahre Kraft¹⁾, letztere, durch die Stoßwirkungen der Moleküle hervorgebracht, eine Trägheitskraft. Zum Zustandekommen des Gleichgewichts ist nötig, daß die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen mit wachsender Entfernung derselben zunehmen. Für eine isotrope Flüssigkeit, welche der Einwirkung der Schwere entzogen ist, wird die Gleichgewichtsform eine Kugel, ebenso für eine kristallinische. Hieraus ist zu schließen, daß bei flüssigen Kristallen a) auch die *Oberflächenspannung* ebenso wie die übrigen Eigenschaften *unabhängig ist von der Molekularanordnung*, welche z. B. in der Nähe der Enden der Symmetrieachse eine ganz andere ist als fern davon, b) daß trotz der durch die „molekulare Richtkraft“ bedingten regelmäßigen inneren Struktur die Stoßwirkung der Moleküle an allen Stellen der Tropfenoberfläche dieselbe ist.

Für die „fließenden“ Kristalle trifft letzteres nicht zu, sie nehmen deshalb mehr oder minder polyedrische Form an, da infolge der *Anisotropie bezüglich der inneren Reibung* einzelne Stellen stärker hervorgetrieben werden. Bei Paraazoxyzimtsäureäthylester z. B. entsteht, wie erwähnt, eine Pyramide mit gerundeten Kanten und Ecken. Sie ist in dem Sinne eine Gleichgewichtsform, daß, wenn sie z. B. durch geeignete Kräfte zu einer Kugel umgestaltet würde, beim Nachlassen dieser Kräfte die Ecken und Kanten sofort wieder hervortreten würden.²⁾ Scheinbar kann dieses Verhalten als elastisches ge-

1) Vgl. Flüssige Kristalle, p. 145; J. Fricks Physik. Technik. 7. Aufl. 1. (2) p. 665. Braunschweig 1905.

2) Im Sinne des thermodynamischen (nicht des mechanischen) Gleichgewichts ist *jede* Form Gleichgewichtsform (vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 17. p. 728. 1905). Eine größere Löslichkeit bez. Dampftension an den Stellen stärkerer Krümmung ist nicht zu beobachten. An der angegebenen Stelle hatte ich dies durch Wirkung der Elastizität erklärt. Die obigen Betrachtungen, nach welchen den fließenden Kristallen Elastizität in Wirklichkeit nicht zukommt, machen aber wahrscheinlich, daß der W. Thomsonsche Satz bezüglich der größeren Dampftension an konvexen Flächen allgemein nicht zutrifft, daß die Dampftension von der Flächenkrümmung unabhängig ist, daß sich dagegen die Verdampfungsbez. Lösungswärme (und entsprechend die Dichtigkeit) damit ändern, was

dentet werden, ich habe deshalb bisher die „fließenden Kristalle“ zu den „festen“ Körpern gerechnet, obschon z. B. die Leichtflüssigkeit des Cholesterylbenzoats, welche der des Olivenöls nahekommt, dagegen sprach. Von der wahren Elastizität ist aber die durch die Expansivkraft in Verbindung mit der Anisotropie der inneren Reibung vorgetäuschte „Gestaltungskraft“ der fließenden Kristalle mit Sicherheit dadurch zu unterscheiden, daß sie mit Beseitigung der Oberflächenspannung, d. h. beim Einbringen des Kristalls (Tropfens) in eine in allen Verhältnissen damit mischbare andere Flüssigkeit vollkommen verschwindet, während das elastische Verhalten eines wirklichen festen Körpers nur von seiner eigenen Beschaffenheit, nicht von der des umgebenden Mediums abhängt. Man darf also nicht, wie es in meinen früheren Publikationen geschehen ist, die fließenden Kristalle als äußerst weiche feste Körper auffassen, sie sind vielmehr, trotz der polyedrischen Form, welche sie freischwebend annehmen, wahre Flüssigkeiten und die häufig angeführte Definition, eine Flüssigkeit könne keine selbständige Gestalt haben, erscheint unzulässig, d. h. nicht gleichbedeutend mit der Definition, daß sie ein Körper mit der Elastizitätsgrenze Null ist.

Beim Zusammenfließen der Tropfen des Paraazoxyzimtsäureäthylesters in übereinstimmender Lage (Fig. 4) tritt die „Gestaltungskraft“ derart in Erscheinung, daß, wie die Figur andeutet, der resultierende Tropfen sofort einheitliche Struktur annimmt.

Ist die Lage der Tropfen entgegengesetzt, so tritt dies nicht ein, immerhin findet, wenn die Abplattungen einander abgewandt sind, wenigstens Zusammenfließen zu einem Individuum statt (Fig. 5), während das Gebilde, falls sie einander zugewandt sind, ein Doppeltropfen oder Zwilling bleibt (Fig. 6).

auch an sich plausibel erscheint. Man denke sich einen Tropfen in immer feinere Tröpfchen zerteilt, so muß infolge der Vergrößerung der Oberflächenenergie Arbeit geleistet werden. Würden schließlich die Tröpfchen nur noch einzelne Moleküle sein, so wäre die zur Verdampfung nötige Wärme nur noch die Arbeit zur Umwandlung dieser einzelnen Moleküle in Dampf-moleküle. Die Verdampfungswärme muß also notwendig mit dem Krümmungsradius der Tropfen abnehmen.

Fig. 7 deutet die Struktur eines durch Zusammenfließen von vier Individuen entstandenen Tropfens mit vier Abplat-

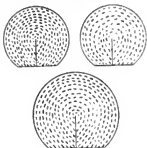


Fig. 4.

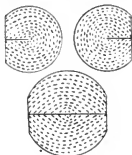


Fig. 5.

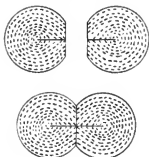


Fig. 6.

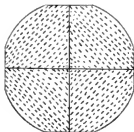


Fig. 7.

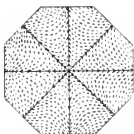


Fig. 8.

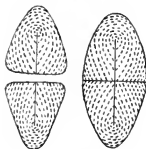


Fig. 9.

tungen an, Fig. 8 die Struktur eines Aggregates von acht Tropfen mit acht Facetten. Fig. 9 entspricht der Fig. 6 und

läßt die Struktur einer durch Zusammenfließen von zwei gerundeten hemimorphen Pyramiden zu einer scheinbar holodrischen Pyramide erkennen. Dieselbe zeigt in der Mitte infolge der Lichtbrechung durch die ineinandergeschachtelten konischen Molekülschichten einen langgestreckten grauen Rhombus, dessen Diagonalen als schwarze Striche hervortreten.

Die *Teilung* der Gebilde erfolgt nicht wie die der Tropfen bei der freiwilligen Emulsionsbildung durch Änderung der Oberflächenspannung infolge von Änderungen der umgebenden Lösung, sondern infolge einer inneren Strukturänderung. Kurz bevor die Teilung auftritt, macht sich an der betreffenden Stelle eine eigentümliche Lichtbrechung bemerkbar, gleichsam wie wenn sich dort eine Scheidewand bilden wollte. Man kann

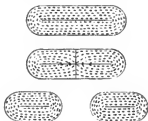


Fig. 10.

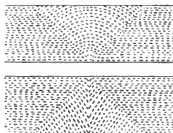


Fig. 11.

daraus schließen, daß sich die Lagerung der Moleküle ändert, wie Fig. 10 andeutet. Die ursprüngliche Lagerung derselben, wobei die Blättchen der Oberfläche parallel sind, ist somit in gewissem Sinne eine labile und sucht überzugehen in die in Fig. 9 dargestellte normale Lagerung bei gerundeten Pyramiden oder Prismen. Welche Ursache den Anstoß zu der Umlagerung gibt, habe ich nicht auffinden können. Wahrscheinlich genügt dazu Berührung mit einem Fremdkörper, wie ja auch gefunden wurde, daß, wenn ein Stäbchen z. B. in der Mitte oder an einem Ende mit der Glasfläche des Objektträgers in Berührung kommt, dort die Blättchen sich der Glasoberfläche parallel anordnen. Es entsteht durch das Zerfließen auf dem Glas eine scheinbare Anschwellung (Fig. 12), welche im Gegensatz zu den unveränderten Teilen des Stäbchens nicht

gelb, sondern (den Rand ausgenommen) weiß aussieht und zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleibt.

Ist eine ausgedehnte Masse in dieser Weise geändert, d. h. sind alle Moleküle der Glasfläche parallel, so kann durch

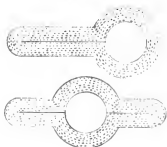


Fig. 12.

Erwärmen bis nahe zum Schmelzpunkt, wobei da und dort durch partielles Schmelzen die Adhäsion an das Glas aufgehoben wird, Umklappen der Struktur in die konische Anordnung bewirkt werden (Fig. 11). Die betreffenden Stellen erscheinen dann, wie bereits mitgeteilt wurde, als runde gelbe Flecke, welche zwischen gekreuzten Ni-

cols ein schwarzes Kreuz zeigen und ein farbiges Ringsystem am Rande.

Derartige Strukturänderungen sind vollkommen ausgeschlossen bei gewöhnlichen Flüssigkeiten, die überhaupt keine regelmäßige Struktur besitzen. Denn die Selbstteilung der Stäbchen setzt die in Fig. 10 angedeutete Strukturänderung, d. h. das Auftreten einer Grenze, an welcher die hemimorphen Moleküle in entgegengesetzter Lage wie bei Fig. 9 und Fig. 6 aneinanderstoßen, unbedingt voraus. Nur hierdurch wird an dieser Stelle die Kohäsion auf ein so geringes Maß reduziert, daß der Durchbruch erfolgen kann. Zwischen der von Gad entdeckten freiwilligen Emulsionsbildung und der Selbstteilung der „scheinbar lebenden Kristalle“ besteht also nicht der geringste Zusammenhang.

Ebensowenig besteht ein Zusammenhang zwischen dem Wachstum dieser Gebilde durch Intussuszeption und dem Wachstum künstlicher Zellen, Silikatvegetationen etc.¹⁾ Die „scheinbar lebenden Kristalle“ sind nicht wie diese hohle Körper, d. h. Flüssigkeitsmassen, umgeben von einer dünnen

1) Vgl. G. Quincke, Ann. d. Phys. 7. p. 631. 701 und 9. p. 1. 1902. Gleiches gilt von den „elektrolytischen Dendriten“, vgl. Flüssige Kristalle p. 135, Taf. 39, Fig. 8 und p. 215 unten; H. Stadelmann, Vortrag in der naturw. Ges. Isis, Dresden, März 1906.

Haut, durch welche Osmose stattfindet; sie sind vielmehr genau ebenso massiv wie andere Kristalle, und die Haut, welche sie zuweilen zu haben scheinen, wird nur durch Lichtbrechung vorgetäuscht.

Ursache, daß nur Längenwachstum, kein Dickenwachstum stattfindet, ist die außerordentliche Anisotropie bezüglich der Festigkeit oder Kohäsion, von welcher bei strukturlosen Flüssigkeiten natürlich nicht die Rede sein kann. Die wirksame Kraft ist nicht der *osmotische Druck*, welcher hier wegen des Mangels einer Haut überhaupt nicht auftreten kann, sondern die *Adsorptionskraft*, welche das Kristallwachstum bewirkt und die Moleküle aus der Lösung in den Kristall hineinzuziehen versucht. Bei einem gewöhnlichen festen Kristall gelingt letzteres nicht, weil die Festigkeit desselben eine derartige Deformation, ein Auseinanderdrängen der bereits vorhandenen Moleküle nicht gestattet. Bei fließenden Kristallen ist es aber möglich. Es ist im kleinen derselbe Vorgang, der sich im großen abspielt, wenn ein kleines Kristalltröpfchen mit einem großen Kristalltropfen in Berührung kommend in diesen hineinfließt und durch die Wirkung der „spontanen Homöotropie“ übereinstimmende Struktur mit dem großen Tropfen erhält.

Eine Säule oder Pyramide der fließend-kristallinen Modifikation des Paraazoxyzimtsäureäthylesters hat in der Richtung ihrer Achse eine relativ erhebliche Festigkeit, so daß sie sich, beim Versuch, sie in dieser Richtung zusammenzudrücken (-stauchen), wie eine gallertartige Masse verhält. Quer zu dieser Richtung wird sie dagegen durch die geringste Kraft deformiert — ähnlich wie auch ein Eisprisma durch eine Kraft senkrecht zur Achse relativ leicht deformiert wird ¹⁾ —, ja sie vermag um eine Luftblase oder einen Kristalltropfen herumzufließen, ohne deren Gestalt zu beeinträchtigen.

Aus gleichem Grunde ist es schwer, eine Pyramide in der Richtung ihrer Achse auseinander zu zerren, während sie in der Richtung senkrecht dazu leicht auseinanderfließt. An der Grenze der beiden Individuen eines Doppeltropfens (Fig. 6) wird deshalb das Hineinziehen neuer Moleküle bewirken können,

1) Vgl. Flüssige Kristalle, p. 16 (O. Mügge, Fig. 11 u. 12).

daß die beiden Tropfen auseinandergetrieben werden und ein hantelförmiges Gebilde (Fig. 13) entsteht, da in dem die Tropfen verbindenden Zylinder die Molekülachsen alle quer zur Längsrichtung liegen, so daß eine Zunahme der Dicke des Zylinders unmöglich wird, indem alle neu eindringenden Moleküle nur ein Fließen (Wachsen) in der Längsrichtung hervorrufen.

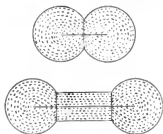


Fig. 13.

Ohne diese Anisotropie bezüglich der Plastizität ist die Entstehung der Zylindergebilde

unmöglich, und sie ist auch tatsächlich bis jetzt niemals bei der Ausscheidung einer gewöhnlichen isotropen Flüssigkeit beobachtet worden.¹⁾

Die von Gad, Quincke u. a. beobachteten zylindrischen Auswüchse²⁾, welche ein Tropfen an der Grenze zweier verschiedenartigen Flüssigkeiten erhalten kann, sind eine durchaus andere Erscheinung. Sie treten eben nur an der Grenze zweier mischbaren Flüssigkeiten auf, d. h. setzen das Vorhandensein von *drei* Flüssigkeiten voraus, was hier nicht zutrifft.

1) Prof. Dr. Karl Fuchs in Preßburg ist aus theoretischen Gründen der Ansicht, daß dies möglich sein müsse, daß z. B. ein rings von Wasser umgebener Alkoholtropfen das Bestreben haben müsse, sich in einen Zylinder zu verwandeln, weil die Adhäsion zwischen Wasser und Alkohol größer ist als das Mittel der Kohäsionen, so daß, da durch dieselbe die Moleküle an der Grenze zwischen einander hineingezogen werden, die Oberfläche das Bestreben haben muß zu wachsen, was nur durch die Umbildung zum Zylinder möglich ist. (Siehe die betreffenden Abhandlungen in Exners Repertorium der Physik und in den Sitzungsber. der Wien. Akad. 98. II a, Nov. 1889 und 99. II a, Dez. 1890.) Brieflich teilt mir Hr. Fuchs mit, daß er heute nicht mehr die extensive Oberflächenspannung für die Ursache halte, sondern den „Prozeß, daß aus dem umgebenden flüssigen Medium freie Estermoleküle in den Trichtern eindringen, eindiffundieren, dort aber sehr schnell dem schon vorhandenen kristallinischen Gefüge angegliedert, also kristallinisch gebunden werden“. Seine Rechnungen bezögen sich auch auf das analoge Eindiffundieren in Gallerten, in welchen die eindiffundierenden Moleküle chemisch gebunden werden, wie es bei dem Wachstum der Organismen durch Intussuszeption geschieht, d. h. auf künstliche Zellen.

2) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 43. p. 516. 1891.

Gleiches würde für die Bildung der Myelinformen gelten, falls die von Quincke¹⁾ gegebene Erklärung derselben zutreffend wäre. Dies ist indes nicht der Fall, die Myelinformen sind vielmehr, wie schon oben bemerkt, fließende Kristalle und es mag sein, daß bei ihrer Bildung dieselben Kräfte tätig sind, wie bei dem Wachstum der „scheinbar lebenden Kristalle“. Den Beweis dafür habe ich bisher nicht erbringen können, da bei freier Ausscheidung der fließenden Kristalle der betreffenden Oleate in einer homogenen Lösung die Myelinformen nicht auftreten, sondern nur an der Grenze zweier verschiedenen Flüssigkeiten, so daß wahrscheinlich die Hauptursache ihrer Bildung nur die Verschiedenheit der Oberflächenspannung ist. Natürlich besteht auch keinerlei Beziehung der zylindrischen Formen der „scheinbar lebenden Kristalle“ zu ähnlichen Gebilden, welche bei amorphen oder kolloidalen Substanzen beobachtet worden sind.²⁾ Kolloide und Kristalle sind in ihren Eigenschaften durchaus verschieden, erstere haben keinen bestimmten Schmelz- und Umwandlungspunkt, keine reversible Löslichkeit und können nicht wachsen wie Kristalle. Anisotropie zeigen sie nur in gespanntem Zustand, weil dann teilweise Gleichrichtung anisotroper Moleküle eintritt.³⁾ Allerdings sagt Quincke:⁴⁾ „Eis ist eine flüssige Gallerte mit Schaumwänden aus flüssiger, öltartiger, wasserarmer Salzlösung, welche Schaumkammern mit zähflüssigem, doppeltbrechendem, reinem oder salzsaurem Wasser umschließen.“ Mit dieser Behauptung, Kristalle seien schaumartige Bildungen aus amorphen Körpern, wird die Existenz bestimmter Schmelz- und Umwandlungstemperaturen bei Kristallen, welche amorphen Körpern fehlen, nicht erklärt, es ist auch gar nicht ersichtlich, weshalb es 32 Kristallsysteme geben soll und die zahlreichen Gesetze der Kristalloptik etc., kurz die Versuche Quinckes, die Unterschiede zwischen amorphen und kristallisierten Körpern zu be-
seitigen, erscheinen mir völlig aussichtslos.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 608. 1894.

2) Vgl. G. Quincke, Ann. de Phys. 9. p. 793. 1902; 10. p. 478, 11. p. 54. 449, 12. p. 1165. 1903; 13. p. 65. 1904.

3) Flüssige Kristalle p. 232. 1904.

4) G. Quincke, Ann. d. Phys. 18. p. 72. Nr. 2. 1905

Was die *Bewegungserscheinungen* der „scheinbar lebenden Kristalle“ anbelangt, so ist natürlich sehr naheliegend, sie auf Differenzen der Oberflächenspannung zurückzuführen, wie oben angedeutet wurde. Tatsächlich ist dies aber ganz unmöglich. Derart heftige Bewegungen würden beträchtliche Spannungsunterschiede voraussetzen, zu welchen gar kein Grund vorliegt, da die Flüssigkeit rings um das Gebilde gleichmäßige Beschaffenheit hat.

Meiner Ansicht nach beruhen die Bewegungserscheinungen vielmehr wie die Wachstumserscheinungen auf der Adsorptionskraft und Homöotropie, sie sind nur eine Folge des Wachstums. Man denke sich ein stäbchenförmiges Gebilde im Wachsen begriffen. Ebenso wie jeder andere wachsende Kristall wird es umgeben sein von einem Hof minder konzentrierter (übersättigter) Lösung. Tritt nun z. B. durch eine Bewegung der Flüssigkeit eine Verschiebung des Hofes ein, so daß er auf der einen Seite näher an das Stäbchen heranrückt, so wird dort der Diffusionsstrom, also das Wachstum, d. h. die Längenzunahme — da Innenaufnahme, nicht Anlagerung erfolgt — größer, das Stäbchen muß sich derart krümmen, daß es noch näher an die Grenze des Hofes heranrückt. Dadurch verstärkt sich die Wirkung und die Krümmung muß immer mehr zunehmen.

Begegnen sich schließlich die Enden, so müssen sie zusammenfließen, da sie keine Abplattungsstellen sind, das Stäbchen oder die Schlange kontrahiert sich plötzlich zu einem Tropfen.

Wechselt die Temperatur, so daß das Wachstum in Auflösung übergeht, so ist nunmehr die Verkürzung der Länge am stärksten auf der konvexen Seite, da auf der konkaven die Stromlinien gegeneinander konvergieren, d. h. eine Art Stauung des Diffusionsstromes eintritt. Die Krümmung muß also rückgängig werden.

Findet sie bei längeren Gebilden nur lokal statt, so muß sich infolge der Steifigkeit der nächste nicht beeinflusste Teil, indem er wie ein Hebel um einen zwischenliegenden Punkt sich dreht, ebenfalls durchbiegen und die Krümmung muß sich von selbst verstärken und in gleicher Weise auf einen folgenden Teil wirken, so daß die Schlange Wellenform annimmt

und, falls die Temperatur hin- und herschwankt, stehende Schwingungen ausführt. Diese Wellen gehen in fortschreitende über, wenn sich das Ganze in der Längsrichtung verschiebt, so daß die Stellen, an welchen der Hof zurückgedrängt war, nun an solche Orte kommen, wo er nach der entgegengesetzten Seite verschoben ist. Die Bewegung wird also nunmehr eine schlängelnde, und man kann diese in der Tat bei vorwärts- oder rückwärtskriechenden Gebilden beobachten. Auch dieses Kriechen selbst kann wohl auf die Verschiebung des Hofes selbst zurückgeführt werden, insofern falls derselbe aus irgend einem Grunde gegen das eine Ende hingerrückt wird, Kontaktbewegung auftritt, nämlich eine Strömung der Flüssigkeit in der Längsrichtung, die nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung eine Bewegung des Gebildes nach der entgegengesetzten Seite zur Folge hat. Eine derartige Kontaktbewegung habe ich früher zur Erklärung der Trichitenbildung angenommen und auch tatsächlich beobachtet.¹⁾

Lediglich diese schwachen kriechenden Bewegungen wären also auf Differenzen der Oberflächenspannung zurückzuführen, und zwar werden diese durch das Kriechen verstärkt. Ein plötzlicher Stoß der Flüssigkeit kann Verschiebung des Hofes nach der entgegengesetzten Richtung bewirken und damit Umkehrung der Bewegungsrichtung.

Daß eine Art *Vergiftungserscheinung* bei Zumischung fremder Substanzen zu beobachten ist, beruht augenscheinlich auf der Störung der molekularen Richtkraft oder Homöotropie durch die Beimischung, wie ja auch das Wachstum fester Kristalle durch solche beeinträchtigt wird (z. B. Meconsäure mit Gentiana-violett.²⁾

Eine Prüfung der Verwandtschaft aller dieser Erscheinungen mit ähnlichen im Reiche der Organismen würde sich natürlich zunächst darauf zu erstrecken haben, inwieweit die schleimigen und gallertartigen Massen, die hier in Betracht kommen, eine

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 10. p. 2. 1885; Molekularphys. I. p. 356. 1888.

2) Flüssige Kristalle, Taf. 39, Figg. 16 und 12.

Struktur besitzen analog der der fließenden Kristalle. Im allgemeinen sind es freilich überhaupt keine homogenen Gebilde, sondern schwammige oder schaumartige Massen, doch weist die Doppelbrechung durch Druck darauf hin, daß sie anisotrope Moleküle enthalten, die mit zahlreichen fremdartigen vermischt sind. Unter Umständen kann auch bei beträchtlichem Gehalt an solchen Beimischungen die molekulare Richtkraft, sowie die Gestaltungskraft bei fließenden Kristallen noch wirksam sein.

Karlsruhe, 4. März 1906.

(Eingegangen 6. März 1906.)

4. *Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle;* von O. Lehmann.

Seit alter Zeit wird allgemein, auch in den hervorragendsten neuesten Lehrbüchern, als selbstverständlich vorausgesetzt, die Verschiedenheit der Eigenschaften, welche ein Stoff in seinen verschiedenen sogenannten „Aggregatzuständen“, d. h. als gasförmige, flüssige und feste, als kristallisierte und amorphe Modifikation, sowie in den verschiedenen polymorphen Modifikationen zeigt, sei dadurch bedingt, daß die Art und Weise der Zusammenlagerung (Aggregation) der Moleküle eine verschiedene ist, während die Beschaffenheit der Moleküle selbst in allen diesen Modifikationen als vollkommen *identisch* angenommen wird. Man nennt diese Hypothese, welche speziell für den Übergang des Gaszustandes in den flüssigen Zustand in der Theorie von van der Waals eine mathematische Formulierung gefunden hat, die Hypothese von der *Kontinuität der Aggregatzustände* oder auch, insofern sie aussagt, daß die amorphe und die kristallisierte Modifikation eines Stoffs sich nicht durch die Beschaffenheit der Moleküle, sondern lediglich dadurch unterscheiden, daß in ersterer die Moleküle um unregelmäßig verteilte Gleichgewichtslagen schwingen, bei Kristallen dagegen um die Punkte eines regelmäßigen Punktsystems, welches für verschiedene polymorphe Modifikationen verschieden ist, die „*Raumgittertheorie*“.

Absolut unverträglich mit dieser Kontinuitätshypothese oder Raumgittertheorie ist, wie ich gezeigt habe, die Existenz wahrhaft plastischer Kristalle, d. h. solcher, deren Raumgitter bei plastischer Deformation *ohne Änderung der Eigenschaften* gestört wird, und ganz besonders die Existenz fließender und flüssiger Kristalle.

Mit vollem Recht hat sich deshalb Hr. Tammann gelegentlich der Tagung der deutschen Bunsengesellschaft am 3. Juni 1905 in folgender Weise ausgesprochen¹⁾:

„Weiche Kristalle gibt es zweifellos, meinetwegen mag es auch fließende geben, nur flüssige nicht. Ob es letztere gibt, ist für die Raumgittertheorie eine Lebensfrage, und deshalb möchte ich der Frage nach der Existenz von flüssigen Kristallen eine wichtige theoretische Bedeutung zuschreiben!“

Ein Lehrbuch, welches die Kontinuitätshypothese als Fundamentalaxiom einführt, und dies geschieht, wie bereits hemerkt, von fast allen Lehrbüchern der Physik, Chemie und Kristallographie, darf die Existenz flüssiger Kristalle nicht zugeben, denn es darf sich nicht selbst widersprechen. *Wissenschaftliche* Behandlung läßt nun aber einfache *Ignorierung* einer Tatsache, welche sich mit angenommenen Hypothesen nicht verträgt, nicht zu, sie fordert vielmehr *Beweis* des Gegenteiles. In diesem Sinne haben die Bemühungen des Hrn. Tammann, die Behauptung der Existenz flüssiger Kristalle zu widerlegen²⁾, Anspruch auf Beachtung in weitesten Kreisen.

Die Ergebnisse, zu welchen Hr. G. Tammann gelangt, kommen darauf hinaus, es könnten die Gebilde, welche als flüssige Kristalle gedeutet werden, Emulsionen sein, entstanden durch Zerfall der ursprünglich homogenen festen Substanz in zwei heschränkt mischbare Flüssigkeiten beim Schmelzen, deren eine in der anderen in Form feinsten, auch bei stärkster Vergrößerung nicht sichtbarer Tröpfchen suspendiert sei und die bei Betrachtung einer flüssig-kristallinen Masse mit freiem Auge zu heobachtende Trübung verursachen soll. Hr. Tammann hofft, es könnte gelingen, durch eingehende experimentelle und theoretische Studien nachzuweisen, daß sich eine solche Emulsion in optischer Hinsicht ebenso verhalte wie die von mir heobachteten Kristalltropfen. „Die optischen Eigenschaften einer solchen sehr feinen Emulsion würden an Doppelbrechung erinnern, besonders würde die Aufhellung des Gesichtsfeldes zweier gekreuzter Nicols eine ungewöhnlich starke sein können, da dieselbe mit der Anzahl der Tröpfchen in der Emulsion zunimmt“ (l. c. p. 423).

1) G. Tammann, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, Nr. 50. p. 954.

2) G. Tammann, Ann. d. Phys. 19. p. 421. 1906.

Ich halte es für ganz unnötig, eine solche eingehende Untersuchung auszuführen, da das bisher vorliegende Material vollkommen zureichend ist zu beweisen, daß die Kristalltropfen keine Emulsionen sein können.

Da nicht jeder Leser der Annalen mein Buch „Flüssige Kristalle“ (Leipzig 1904) zur Hand haben dürfte, sei es mir gestattet, hier drei Abbildungen aus demselben zu reproduzieren.

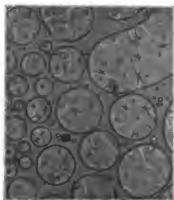


Fig. 1.

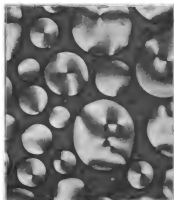


Fig. 2.

Fig. 1 zeigt Kristalltropfen in natürlichem Licht. Einzelne derselben sind einfach, andere aus mehreren Individuen zusammengesetzt. Die Grenzen zwischen letzteren treten deutlich als Schlieren hervor, da infolge ungleicher Erwärmung der Ober- und Unterseite die Struktur etwas gestört ist. Ich möchte glauben, daß schon die Betrachtung der Figur erkennen läßt, daß die Kristalltropfen keineswegs, wie Hr. Tammann annimmt, trüb, sondern klar sind. Sie zeigen allerdings Kerne, welche wie Unreinigkeiten aussehen, indes lassen sich diese z. B. mit einer Präpariernadel

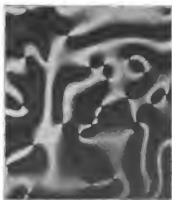


Fig. 3.

nicht entfernen, es sind nur Scheingebilde (Schlieren), vorgetäuscht durch die Lichtbrechung infolge der eigentümlichen Struktur der Tropfen. Sie verschwinden bei Drehung des Tropfens um eine horizontale Achse um 90° , wie dies bei einigen der Tropfen in Fig. 2 der Fall ist.

Diese Fig. 2 zeigt Kristalltropfen im polarisierten Licht. Auch hier erkennt man deutlich, daß die Tropfen nicht trüb sind, einzelne Felder erscheinen sogar heller als die umgebende Lösung. Dies rührt daher, daß die Lösung gelblich gefärbt ist, während die Tropfen infolge ihres Dichroismus (farblos-gelb) in weiße und gelbe Felder geteilt erscheinen. In der Photographie erscheinen letztere grau. Daß sie keine getrühten Stellen sind, wird auch dadurch bewiesen, daß beim Drehen des Präparates oder des Polarisators die weißen und gelben Felder wandern und bei Drehung um 90° ihre Plätze vertauschen.

Die Fig. 3 zeigt eine aus vielen Individuen bestehende flüssig-kristallinische Masse zwischen gekreuzten Nicols. Die weißen und gelben Felder erscheinen getrennt durch schwarze Streifen. Die schon bei Figg. 1 und 2 sichtbaren Kernpunkte treten mit besonderer Schärfe hervor. Welche Bedeutung sollen diese *Kernpunkte* bei einer Emulsion haben? Kann ein Punkt einer Emulsion in dieser Weise vor anderen ausgezeichnet sein? Ist irgend ein Grund vorhanden, daß im polarisierten Licht *verschiedenfarbige* Felder entstehen? Warum gehen diese Felder von den Kernpunkten aus und werden zwischen gekreuzten Nicols von schwarzen Streifen eingefafßt? Die Emulsion kann keinen Dichroismus zeigen und ebenso völlig *ausgeschlossen* ist die Bildung der schwarzen Streifen. Selbst wenn man annehmen wollte, daß eine ferne Zukunft bis jetzt ganz unbekannte Erscheinungen von Lamellarpolarisation und dergl. bei äußerst feinen Tröpfchen zutage fördern würde, daß vielleicht jedes Tröpfchen infolge derselben eine Art von schwarzem Kreuz etc. zeigen könnte, so wird doch niemals ein das Gesichtsfeld durchziehender Streifen wie bei Fig. 3 zustande kommen können, jene schwarzen Kreuze werden ebenso unsichtbar sein, wie die Tröpfchen, auf welchen sie erscheinen, es könnte höchstens eine schwache *gleichmäßige* Aufhellung des Gesichtsfeldes zustande kommen. Das Auftreten von Kern-

punkten, von welchen weiße und gelbe Felder ausgehen, sowie schwarze Streifen ist *absolut unmöglich*, da kein Punkt der Emulsion von den anderen in dieser Art ausgezeichnet sein kann.

Ist aber die Emulsionshypothese außer stande, die dargelegten optischen Erscheinungen zu erklären, so sind auch die von Hrn. Tammann weiterhin vorgeschlagenen chemischen Methoden zum Aufsuchen der Bestandteile der Emulsion völlig überflüssig, um so mehr als alle dahin gerichteten sehr zahlreichen Bestrebungen seit 16 Jahren bisher erfolglos gewesen sind.

Man wird unter solchen Umständen nicht umhin können, die bereits dargelegten Konsequenzen zu ziehen, d. h. man wird die Kontinuitätshypothese der Aggregatzustände aufgeben und die Moleküle in den verschiedenen Aggregatzuständen als verschieden betrachten müssen. Es mag nicht unnötig erscheinen, den Gedankengang, der hierzu führt, genau darzulegen.

Ob es überhaupt Moleküle gibt, läßt sich nicht beweisen, wir können sie aber nicht entbehren zur Beschreibung der Erscheinungen¹⁾, es erscheint auch ohne deren Annahme ganz unverständlich, weshalb die 32 beobachteten Kristallsysteme gerade den mathematisch möglichen 32 regelmäßigen Punktsystemen entsprechen. Immerhin mag von vornherein, um Mißverständnissen vorzubugen, hervorgehoben werden, daß nur bewiesen werden soll, daß *wenn* Moleküle existieren, sie notwendig in den verschiedenen Modifikationen *verschieden* sein müssen. Da kein Lehrbuch ohne Moleküle auszukommen vermag, ist dennoch die Betrachtung keineswegs nebensächlich.

Man denke sich einen Kristall plastisch deformiert, etwa so, wie es beim Schmieden des Eisens geschieht oder beim Fließen der Gletscher. Was wird aus dem Raumgitter des Kristalles, wird es ebenfalls deformiert oder ändert der Kristall nur seine äußere Form, während seine innere Struktur, d. h. die Raumgitteranordnung der Moleküle, erhalten bleibt?

Nach der Kontinuitätshypothese der Aggregatzustände ist zweifellos das letztere der Fall; denn würde das Raumgitter gestört, so müßten sich auch die Eigenschaften ändern, da

1) Vgl. O. Lehmann, Über die Teilbarkeit der Körper, Natur 1889, Nr. 32 (Antrittsrede in Karlsruhe).

sich die Verschiedenheit der Eigenschaften verschiedener Modifikationen eben durch die Art der Aggregation der Moleküle erklärt. Beim Schmieden des Eisens z. B. müßte man, falls das Raumgitter der Eisenkristalle hierdurch gestört werden könnte, schließlich amorphes Eisen erhalten; das Eis der Gletscher müßte sich nach genügend langem Strömen in amorphes Eis verwandeln, welches wie andere amorphe Körper keinen bestimmten Schmelzpunkt mehr hat, sondern beim Erwärmen allmählich erweicht wie Harz; welches in gefrierendes Wasser gesetzt, nicht fortwächst wie ein normaler Eiskristall, sondern abschmilzt, so wie amorpher Zucker auch in gesättigter und übersättigter Zuckerlösung sich stets auflöst und niemals wächst etc.

Würde das Raumgitter nicht völlig gestört, sondern nur da und dort in ein *anderes* übergeführt, so müßten z. B. anders gefärbte Flecken entstehen, so wie rotes Quecksilberjodid beim Übergang in die dimorphe Modifikation gelbe Flecken erhält etc.

Derartiges wird nicht beobachtet, also muß nach der Kontinuitätstheorie das Raumgitter der Kristalle erhalten bleiben. Das ist nun allerdings möglich in drei Spezialfällen, nämlich: 1. im Falle der Regeneration z. B. bei Eis, 2. im Falle der Translation, des Gleitens von Schichten im Kristall nach Gleitflächen, z. B. bei Eis parallel der Basis, 3. im Falle der künstlichen Zwillingsbildung, wobei sich Zwillingslamellen mit gleichartigem, nur anders im Raume orientiertem Raumgitter bilden. Die Beobachtung lehrt aber, daß es plastische Deformationen gibt, die auf keinen dieser drei Fälle zurückgeführt werden können, da sich die ganze Struktur des Kristalles ändert, der Verlauf seiner Spaltungsrichtungen, die Lage der optischen Schwingungs-(Auslöschungs-)richtungen, die Lage der Richtung stärkster Absorption (Dichroismus) etc.

Schon im Jahre 1872 als Student in Straßburg und Teilnehmer an Groths mineralogischem Praktikum beobachtete ich einen derartigen Fall, der mir viel zu denken gab. Ein klarer Gypskristall ließ sich ohne trüb zu werden zu einem Ring zusammenbiegen! Noch schöner gelang mir dieses Experiment zwei Jahre später bei der zwischen $32,4^{\circ}$ und $82,8^{\circ}$ beständigen Modifikation des salpetersauren Ammoniaks.

Vom Standpunkte der Kontinuitätstheorie, d. h. unter der Annahme der Erhaltung des Raumgitters waren derartige Fälle nur so zu erklären, daß man sich dachte, es finde beim Biegen eine Zertrümmerung in äußerst feine, selbst unter dem stärkst vergrößernden Mikroskop nicht erkennbare Splitter statt, die mit einer von der Kohäsion nicht merklich verschiedenen Adhäsionskraft aneinander hängen bleiben.

So ungemein feine Splitter können sich aber in ihrer Größe unmöglich wesentlich von den Molekülen unterscheiden, d. h. man hat in Wirklichkeit doch nichts anderes als ein gestörtes Raumgitter, die „Erklärung“ ist nur eine irreleitende Umschreibung für diese der Theorie widersprechende Tatsache.

Völlig ausgeschlossen sind Sprünge und Trümmerbildung bei den fließend-weichen und wirklich flüssigen Kristallen, welche ich später auffand. Wenn man die Existenz von Molekülen nicht geradezu leugnet, muß man, um die optischen Erscheinungen zu erklären, *notwendig* annehmen, daß die Moleküle um die oben erwähnten Kernpunkte mit rundem Hof (Fig. 1) in konzentrischen Kreisen angeordnet sind. Dort ist somit das Raumgitter so stark gestört als überhaupt denkbar ist, denn rund um den Punkt ändert sich die Orientierung nach allen Richtungen der Windrose. Wäre diese Störung des Raumgitters mit Änderung der Eigenschaften verbunden, z. B. Änderung der Schmelzbarkeit und Löslichkeit unter Annäherung an die Eigenschaften eines amorphen Körpers, so könnte kein Gleichgewicht zwischen dem Kernpunkt und den umgebenden Massen bestehen, erstere Stelle müßte sich beständig auflösen. Hiervon ist aber keine Rede, das Gleichgewicht ist ein vollkommenes und muß es sein, da sich sonst auf Grund der entstehenden Strömungen ein perpetuum mobile konstruieren ließe.

Hieraus folgt mit absoluter Sicherheit: *Störung des Raumgitters bedingt keine Änderung der Eigenschaften, die Kontinuitätshypothese der Aggregatzustände ist unhaltbar und insbesondere:*

„Die polymorphen Modifikationen sind nicht nur durch die Raumgitteranordnung, sondern auch durch die Beschaffenheit der Moleküle selbst verschieden. Es sind demnach auch *Gemische* mehrerer Modifikationen möglich, welche die Kontinuitätshypothese ansschließt, bei solchen kann keine regel-

mäßige Molekülanordnung zustande kommen, es sind die amorphen Körper.“

Das Ergebnis steht im Widerspruch zur Annahme der Chemiker, Stoffe, welche das gleiche Molekulargewicht besitzen und in chemischer Hinsicht gleiches Verhalten zeigen, müßten gleiche Moleküle haben. Es muß somit eine molekulare Verschiedenheit geben, welche auf chemischem Wege nicht aufgedeckt werden kann, vielleicht so, wie sie die Theorie der *physikalischen Isomerie* annimmt.¹⁾

Zu dieser Theorie ist man bekanntlich durch die Ähnlichkeit der Umwandlungserscheinungen bei polymorphen Modifikationen mit den Dissoziationserscheinungen bei kristallwasserhaltigen Salzen gelangt. Um diese Ähnlichkeit zu erklären, war man vom Standpunkte der Kontinuitätshypothese genötigt, die kristallwasserhaltigen Salze als *Mischkristalle* von Salz und Eis in einem einzigen, durch stöchiometrische Beziehungen geregelten Mischungsverhältnis, als „ineinandergestellte Ranngitter“ von Salz und Eis zu betrachten. Dies war angängig, solange man nur *isomorphe* Mischungen kannte und das Dogma herrschte, daß nur isomorphe Stoffe in stetig veränderlichen Verhältnissen zu homogenen Mischkristallen mit stetig geänderten Eigenschaften zusammenkristallisieren können. Nachdem meine Untersuchungen zahlreiche Fälle ganz ähnlich sich verhaltender nicht isomorpher Mischungen zutage gefördert hatten, wurde die Annahme hinfällig, denn die Eigenschaften der kristallwasserhaltigen Salze sind nicht mittlere zwischen denjenigen der Komponenten. Sie müssen hiernach *notwendig* als lockere chemische Verbindungen betrachtet werden, welche aber als solche weder durch Molekulargewichtsbestimmungen, noch durch ihr chemisches Verhalten erkannt werden können.

Auch vom rein mechanischen Standpunkt ist die Kontinuitätshypothese der Aggregatzustände unhaltbar. Die Existenz zweier flüssiger Modifikationen, wie sie bei den Stoffen, welche in flüssigen Kristallen auftreten, tatsächlich vorkommt, läßt sich aus der van der Waalsschen Theorie, die übrigens auch noch andere Mängel hat²⁾, nicht ableiten.

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1. p. 97. 1877.

2) Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle p. 246.

Daß Ammoniumnitrat, wie ich nachgewiesen habe, in fünf festen Modifikationen auftritt¹⁾, ist vom Standpunkt der Kontinuitätshypothese unbegreiflich, denn wenn man selbst zugeben wollte, daß für die in heftiger Bewegung befindlichen Moleküle fünf verschiedene Raumgitter als stabile Gleichgewichtslagen innerhalb entsprechender Temperaturgrenzen möglich wären, so müßte doch angesichts der Unregelmäßigkeit des molekularen Bewegungszustandes das Raumgitter beständigem Wechsel unterworfen sein. Die Schwierigkeit verschwindet vollkommen, sobald man annimmt, die Moleküle der fünf Modifikationen seien selbst verschieden, was natürlich Verschiedenheit ihrer Raumgitteranordnung zur notwendigen Folge hat.

Dies nebenbei, denn hier sollte nur gezeigt werden, daß schon einzig die Existenz flüssiger Kristalle unverträglich ist mit der Kontinuitätshypothese. Die von Hrn. Tammann beigebrachten Gründe gegen die Deutung der beobachteten Gebilde als flüssiger Kristalle sind, wie gezeigt, schon hinsichtlich der optischen Erscheinungen unhaltbar. Dazu kommt aber noch anderes. Eine Emulsion kann nicht, wenn man sie unten erwärmt, von selbst in Rotation kommen, am allerwenigsten in einem nur von der Natur der Substanz abhängigen Drehsinn, wie die flüssigen Kristalle. Sie kann nicht im magnetischen Felde wie die Kristalltropfen sich so umgestalten, daß die Symmetrieachse in die Richtung der Kraftlinien fällt, schon deshalb nicht, weil sie keine Symmetrieachse hat etc.

Gleiches gilt auch für die frühere Quinckesche Annahme, die flüssigen Kristalle seien breiartige Massen starrer Kriställchen und einer dieselben umschließenden Flüssigkeit.

Ein ganz besonders einfacher Beweis dafür, daß die fließenden Kristalle weder Emulsionen noch breiartige Massen sein können, ergibt sich aus dem Verhalten der erst vor kurzem aufgefundenen fließend-kristallinen Modifikation des Parazoxyzimtsäureäthylesters von Vorländer.²⁾ Die bei höherer

1) Vgl. Flüssige Kristalle p. 189 und J. Frick, Physik. Technik, 7. Aufl. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905. Bd. I (2) p. 1160. Anm. 1 und Ann. d. Phys. 18. p. 801. Anm. 1. 1905.

2) Zu beziehen von E. Merck, chem. Fabrik, Darmstadt. Vgl. auch Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 39. p. 803. 1906.



Temperatur, d. h. aus hochkonzentrierter Lösung sich auscheidenden fließenden Kristalle sind einaxige hemimorphe Pyramiden mit gerundeten Ecken und Kanten. Sie sind sicher ebenso homogen wie jeder beliebige andere Kristall. Mit sinkender Temperatur bilden sich Übergangsformen zu Kristalltropfen, welche letztere häufig sogar in Zwillingsverwachsung mit polyedrischen Kristallen auftreten. Es ist ganz undenkbar, daß diese Tropfen eine prinzipiell andere Konstitution haben sollten als die polyedrischen Kristalle, da sich alle möglichen Zwischenstufen finden und minimale Temperaturänderungen genügen, die eine oder andere Form zu erhalten. Die neueste Ansicht von Quincke¹⁾ scheint dahin zu gehen, alle Kristalle, somit auch die flüssigen, seien *Schäume* aus zwei, natürlich nicht kristallisierten, somit kolloidalen Massen. Auch diese Erklärung ist unhaltbar aus den oben erörterten Gründen, weil sie z. B. die optischen Eigenschaften nicht zu erklären vermag, dann aber vor allem deshalb, weil die Eigenschaften der Kolloide, z. B. Löslichkeit, Schmelzbarkeit etc., ganz andere sind als die der Kristalle, gleichgültig ob sie isoliert gebraucht werden oder mit anderen einen Schaum bilden.

Karlsruhe, den 2. März 1906.

1) G. Quincke, Verhandl. d. Deutsch. physik. Gesellsch. 5. p. 102. 1903; Ann. d. Phys. 18. p. 1. 1905.

(Eingegangen 6. März 1906.)

5. *Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Wasser; von Friedr. Kohlrausch.¹⁾*

Hr. Rubens regte die Frage an, ob Radiumstrahlen auf das Wasser einen Einfluß äußern, der am Leitvermögen kenntlich wird, und stellte zwei Radiumpräparate aus dem Besitz der Charlottenburger Technischen Hochschule zur Verfügung. Man würde es in der Tat als einen wertvollen Beitrag zu den mannigfaltigen Wirkungen der Strahlen bezeichnen dürfen, wenn sie, bez. wenn bestimmte von ihren Komponenten auch in flüssigen Elektrolyten die Ionenbildung beeinflussen, was man nicht für unerwartet halten wird.

Die nächstliegende und interessanteste Frage, ob während des Strahlendurchganges das Leitvermögen sich vorübergehend ändert, beantwortete sich bei Beobachtungen, die mit Hrn. Rubens gemeinsam angestellt wurden, alsbald negativ. Ebensowenig, wie früher beim Durchgang gewöhnlicher Lichtstrahlen²⁾, ließ sich hier eine mit den angewandten Mitteln nachweisbare, d. h. unter den vorliegenden Umständen etwa $\frac{1}{1000}$ betragende, Änderung des Leitvermögens erkennen.

Die Radiumzelle enthielt ein Gemisch aus 10 bis 20 mg Bromradium³⁾ mit etwa 2 g Brombaryum in einer flachen Kapsel, die durch ein 0,1 mm dickes Aluminiumblech von 30 qmm Fläche geschlossen war.⁴⁾ Während der Widerstand des Wassers in einem Elektrodenfläschchen mittels Telephon und Brücke dauernd gemessen wurde, brachte man zeitweilig die Radiumzelle plötzlich dicht neben das Gefäß.

Das Wasser von etwa 10^{-6} Ohm⁻¹ cm⁻¹ Leitvermögen war an der Luft destilliert. Reines Wasser leitet etwa 30 mal weniger; also wird durch die vorliegenden Versuche nicht aus-

1) Eine kurze Mitteilung wurde der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 8. Mai 1903 vorgetragen; vgl. Verhandlungen 1903 p. 261.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 29. 1879.

3) Wie Hr. Rubens mitteilt, war die früher angegebene Zahl zu hoch geschätzt worden.

4) Die andere Zelle war mit dünnstem Kupferblech bedeckt.

geschlossen, daß bei solchem Wasser und vielleicht unter dem Einfluß einer noch intensiveren Strahlung sich eine Wirkung zeigen könnte.

Dauerbestrahlung. Auch hier zeigte sich bald, daß in kurzer Frist kein Einfluß wahrnehmbar war. Längere Zeiträume jedoch lieferten dann unzweideutig eine Wirkung; es handelte sich aber auch dabei um so kleine Größen, daß man, um sie einigermaßen zahlenmäßig festzustellen, beträchtliche Vorsichtsmaßregeln gebrauchen mußte. Denn 24 stündige Bestrahlung vergrößerte ein Leitvermögen von etwa $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ durchschnittlich nur um etwa $0,005 \cdot 10^{-6}$, etwa $0,2^\circ$ Temperaturänderung gleichwertig und von derselben Ordnung wie diejenige Änderung, von welcher selbst unter günstigen Verhältnissen die ruhige Aufbewahrung von Wasser begleitet zu sein pflegt.

Unter diesen Umständen mußte das zu bestrahlende Wasser, von der Atmosphäre abgeschlossen und unter Ausschluß sonstiger veränderlicher Nebenumstände, in einem erprobten Gefäße stehen, in dem gleich der Widerstand gemessen wurde; der zeitliche Eigeneinfluß des Gefäßes mußte von dem der Strahlung getrennt werden. Den Widerstand selbst hatte man auf einige Zehntausendstel genau zu bestimmen, was ja gerade beim Wasser nicht leicht ist, und gleichzeitig mußte die Temperatur mit beträchtlicher Sorgfalt ermittelt werden.

Den Forderungen entsprachen zwei Widerstandsfläschchen von der für Wasserbestimmungen gebräuchlichen Form mit eingeschliffenen Thermometern. Die durchstrahlten Wasserschichten waren etwa 18 mm dick. Gefäß *A*, aus ca. 1 mm starkem Jenaer Thermometerglase vor zwei Jahren hergestellt, faßte 25 ccm; Gefäß *B* aus etwas stärkerem Gohlberger Glas, sechs Jahre alt, faßte 22 ccm. Beide hatten lange Zeit vorher mit Wasser gefüllt gestanden. Die Platinelektroden sind blank; das Wasser war vor dem Einfüllen längere Zeit mit Platin in Berührung gewesen.¹⁾

Die Fläschchen wurden vollständig gefüllt, sie pflegten aber während einer, einige Wochen dauernden Versuchs-

1) Über die Gründe zu dieser Vorsichtsmaßregel und über die Gefäße vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 42, p. 197. 1902 u. 44, p. 203. 1903.

reihe, im Zusammenhang mit den Temperaturschwankungen, die wohl bis zu 2° betrug, eine kleine Luftblase aufzunehmen. Erreichte diese auch nur etwa ein Zehntel Kubikcentimeter, so mögen doch kleine Schwankungen im Gange des Leitvermögens mit ihr zusammenhängen.

Jedes Fläschchen stand, vor Staub geschützt, stets am gleichen, dem Tageslichte wenig ausgesetzten Platze. Die Temperatur war etwa 17° .

Alternierend wurde nun, in der Regel je zwei Tage hindurch, das eine und dann das andere Fläschchen den Becquerelstrahlen ausgesetzt, indem die Radiumzelle (vgl. p. 87) dicht daneben aufgestellt wurde, so daß die Strahlen die Wasserschicht quer durchsetzten.

Der Widerstand, von der Ordnung 100000 Ohm, wurde mit einer, nach Chaperon gewickelten 10000 Ohm-Rolle verglichen, wobei das Tonminimum durch die geeignetste nebengeschaltete Kapazität möglichst verschärft worden war.

Um die Temperatur, deren einzelne Ablesung auf einige Hundertstel Grad unrichtig sein konnte, von systematischen Ablesefehlern an der Teilung zu befreien, beobachtete man immer, eine bestimmte Reihenfolge festhaltend, neben dem Teilstrich, auf welchem nachher alle Resultate reduziert wurden, in zwei um etwa $\pm \frac{1}{4}$ Grad von ihm abliegenden Stellen; zur Umrechnung auf die Normaltemperatur genügt die Annäherung, mit welcher für solches Wasser der Temperaturkoeffizient bekannt ist.

Die beobachteten Erscheinungen werden sich am kürzesten in einer zahlenmäßig wiedergegebenen Beobachtungsreihe beschreiben lassen. Die Tabelle (f. S.) gibt die erste Reihe, vor welcher also die Fläschchen noch nicht bestrahlt gewesen waren.

In der vorgesetzten, für beide Gefäße geltenden Spalte stehen die Beobachtungszeiten. Ein * zeigt an, daß in dem zugehörigen Zeitintervall das Wasser von einer Radiumzelle (vgl. den Text p. 87) bestrahlt wird, ** bezeichnet, daß die andere Zelle (vgl. p. 87, Anm.) gleichzeitig von der gegenüberliegenden Seite strahlt.

Der Gang der wachsenden Leitfähigkeiten in den Zwischenzeiten ist je auf 24 Stunden berechnet. Im *unbestrahlten* Zustande nimmt er bei der frischen Füllung des Fläschchens A

1903		Gefäß A			Gefäß B		
		Leitvermögen $\times 10^6$	Mittlerer täglicher Zuwachs		Leitvermögen $\times 10^6$	Mittlerer täglicher Zuwachs	
			Unbestrahlt	Bestrahlt		Unbestrahlt	Bestrahlt
Jan.							
12.	9,7 ^b	1,1102			1,1155		
			,0082			,0103	+ ,0053
13.	10,7	,1167		,0145 + ,0087	,1262	,0044	
14.	9,7	,1326		,0125 + ,0080	,1304	,0041	
15.	9,8	,1452	,0036		,1345		,0111 + ,0058
16.	9,8	,1488	,0029		,1456	,0068	+ ,0014
17.	12,7	,1521		,0090 + ,0063	,1533	,0055	
18.	10,0	,1601		,0075 + ,0052	,1583	,0072	
19.	11,6	,1681	,0022		,1660		,0097 + ,0043
20.	9,7	,1701	,0012		,1751	,0069	+ ,0015
21.	11,3	,1714		,0080 + ,0063	,1828	,0046	
22.	10,3	,1790		,0058 + ,0041	,1869	,0043	
23.	11,8	,1852	,0018		,1915		,0082 + ,0029
24.	10,5	,1869	,0011		,1992	,0086	+ ,0033
25.	9,8	,1880		,0070 + ,0054	,2076	,0062	
26.	9,5	,1949		,0048 + ,0032	,2137	,0061	
27.	9,8	,1998	,0017		,2199		,0071 + ,0006
29.	12,0	,2034	,0022		,2348	,0092	+ ,0026
31.	10,5	,2076	,0018		,2523	,0083	+ ,0015

1903	Gefäß A				Gefäß B			
	Leitver- mögen x . 10 ⁶	Mittlerer täglicher Zuwachs			Leitver- mögen x . 10 ⁶	Mittlerer täglicher Zuwachs		
		Unbe- strahlt	Be- strahlt	Über- schuß		Unbe- strahlt	Be- strahlt	Über- schuß
Feb.								
2. 9,8 ^b	1,2112				1,2687			
	..		,0098	+ ,0079				
3. 9,5	,2209					,0080		
	..		,0068	+ ,0049				
4. 9,7	,2277				,2846			
	..		,0045	+ ,0026				
5. 9,8	,2321					,0072		
	..		,0026	+ ,0006				
6. 10,2					,2991			
	..		,0033	+ ,0012				
7. 10,3	,2374					,0066		
	..							
8. 10,2	,2407	,0018			,3123			
	..							
9. 9,8	,2424				..		,0122	+ ,0052
	..	,0024						
10. 11,3	,2450				,3373			
			
		,0024					,0109	+ ,0039
12. 9,5	1,2495				,3582			
	Neue Füllung							
12. 11,2	1,0504				..			
	..	,0082					,0095	+ ,0025
13. 9,6	,0581							
	..	,0084						
14. 10,6	,0616				,3776			
	..		,0159	+ ,0134				
15. 9,8	,0770					,0063		
	..		,0145	+ ,0125				
16. 9,7	,0913				,3900			
			
		,0014					,0101	+ ,0026
18. 11,7	,0942				,4110			
	..		,0094	+ ,0075		,0087		
21. 9,7	1,1217				,4366			

aus besserem Glase mit der Zeit zu einem sehr kleinen Werte ab; bei *B* (welches schon vier Tage mit dieser Füllung stand) bleibt er beträchtlich. Die Unregelmäßigkeiten sind meist nicht größer, als, unter Mitwirken der Beobachtungsfehler, in solchen Fällen unvermeidlich ist.

Von dem in den folgenden Spalten enthaltenen 24 stündigen Wachstum mit Bestrahlung werden die tunlichst ausgeglichenen, für die betreffende Zeit geltenden Gänge ohne Bestrahlung abgezogen, und die Differenzen in den letzten Spalten als Einfluß der Bestrahlung selbst angesehen.

Diese Differenzen sind ausnahmslos positiv, in *A* größer als in *B*, in beiden Gefäßen im Laufe der Versuche abnehmend, und zwar scheint die Ermüdung in *B* stärker als in *A* zu sein.

Nach Einführung der zweiten strahlenden Zelle zu dem vorher nur von einer Zelle bestrahlten Wasser treten zunächst Zahlen von der Größenordnung der anfänglichen früheren auf, aber es folgt bei *A* deutlich eine noch raschere Ermüdung. Bei Gefäß *B* ist dies weniger ausgesprochen.

Die Neufüllung in Gefäß *A* am 12. Februar folgte unmittelbar nach der Entleerung. Man sieht, daß alsdann die Doppelbestrahlung auf dieses frische Wasser etwa anderthalbmal so stark wirkt, wie in der ersten Versuchsreihe die eine oder die später zu dieser hinzutretende andere Zelle gewirkt hatte. Die Tätigkeit ermüdet rasch; fortgesetzte Beobachtung gab für den 24. Februar und 3. März den täglichen Gang

$$+0,0016 \text{ und } +0,0017,$$

Zahlen, die den früheren Endwerten nahekommen.

Gefäß *B* ist auch noch einmal gefüllt worden. Es verhielt sich ähnlich; der tägliche Gang bei Doppelbestrahlung setzte am 26. Februar mit $+0,0100$ ein und sank bis zum 28. Februar auf $+0,0056$, bis zum 7. März auf $+0,0034$.

Die Menge der sich bildenden Ionen ist ungeheuer klein. Legt man einer Berechnung die Durchschnittsbeschaffenheit der gewöhnlichen Salz-Ionen zugrunde, so ergibt das Leitvermögen κ der verdünnten Lösung die Ordnungszahl des Massengehaltes als 750000κ mg/Liter, es würde also zu der 14tägigen Bestrahlung des Fläschchens *A*, welche das Leitvermögen der 25 ccm Wasser um 0,064 vermehrt hatte, etwa

$\frac{1}{100}$ mg gehören. Jahrzehnte hindurch müßten die Versuche sich fortsetzen lassen, um 1 mg zu liefern.

Die Annahme von Ionen H und OH würde noch 14 mal kleinere Mengen ergeben.

Unter solchen Umständen war es nötig einen Einwand zu prüfen, nämlich daß die ganze Erscheinung sekundär von der Luft stamme, die durch die Radiumzelle geändert wird, Ionen entwickelt oder etwa Brom aufgenommen hat und spurenweise neben den eingeschliffenen Stöpseln eingedrungen wäre. Allein eine Abdeckung des Fläschchens, welche den Schliff von der Atmosphäre abtrennte, änderte an dem Vorgange nichts merkliches.

Noch beweisender ist ein bei dieser Gelegenheit durch Hrn. Grüneisen angestellter, auch in anderer Richtung interessanter Versuch. Von einem Luftstrom, den man *über die Radiumzelle* führte und dann *durch* Wasser leitete, wurde das letztere nicht anders beeinflußt als von gewöhnlicher Luft.¹⁾

Bei der oben berechneten winzigen Menge der gebildeten Ionen ist an deren chemische Untersuchung nicht zu denken. Einen Aufschluß über eine ungewöhnliche Natur der Ionen konnte der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens geben; dieser fand sich jedoch bei dem bestrahlt gewesenen Wasser = 0,0250 um 18°, unterschied sich also von dem des gewöhnlichen destillierten Wassers nicht merklich.

Radioaktivität des lange bestrahlten Fläschchens ließ sich nicht nachweisen, während später sehr verdünnte Lösungen von Bromradium demselben Gefäß radioaktive Eigenschaften hinterlassen haben, die noch nach Jahren merklich sind.

Die Deutung der Resultate läßt zwei grundverschiedene Möglichkeiten zu, entweder nämlich, daß durch die Strahlung unmittelbar Ionen im Wasser entstehen oder daß bei der Änderung des Leitvermögens die Glaswände mitwirken.

Die erste Auslegung wäre die weitaus interessantere, indessen läßt sich aus den Tatsachen kein zwingender Grund für sie entnehmen; es ist auch schwierig, sich unter einem solchen Vorgange etwas bestimmtes zu denken. Aus dem

1) Vgl. über die Anordnung Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 195. 1902.

Wasser stammende Ionen, nach gewöhnlicher Annahme H und OH, existieren ja zweifellos, wie das Leitvermögen ganz reinen Wassers beweist, und so könnten solche auch durch die Strahlen entstehen. Das wäre indessen ein Zustand, der sich doch wohl nach dem Aufhören der Strahlung alsbald wieder zum Gleichgewicht zurückbilden müßte. Solche vorübergehende Vorgänge haben sich ja aber nicht nachweisen lassen. Man wäre demnach auf die Annahme bisher unbekannter Arten von Ionen angewiesen, die aus dem Wasser selbst oder aus den darin gelösten Teilen entstehen, eine Annahme, zu der man sich nicht ohne weiteres berechtigt halten wird.

Die zweite Erklärung läßt sich dahin ausdrücken, daß Teile des Glases in Lösung gehen, oder, insofern Auflösung ja schon ohne die Strahlen besteht, daß vermöge der Strahlung mehr gelöst wird. Diesen Vorgang kann man sich in zwei Formen denken, entweder beschleunigen die Strahlen die Auflösung direkt, oder aber sie verwandeln die Glasoberfläche und infolgedessen löst sich diese rascher.

Udenkbar ist das erstere nicht, aber die zweite Auffassung besitzt den Vorzug, daß sie mit schon bekannten Tatsachen in Zusammenhang gebracht werden kann, nämlich damit, daß Becquerelstrahlen ja ein Glas verändern können, wie durch die Färbung und durch die erteilte eigene Radioaktivität kenntlich wird. Diese Veränderung kann derartig sein, daß sie die Auflösung der inneren Glaswand beschleunigt. In beiden Fällen ist denkbar, daß der Vorgang durch sich selbst ermüdet, vielleicht in ähnlicher Weise wie bei der gewöhnlichen Glasauflösung dadurch, daß die Wand vermöge der Auflösung ärmer an löslichen Teilen wird.

Eine Entscheidung zwischen den beiden letzten Auslegungen, die sich ohnehin vermischen können, ist schwer zu treffen.

Marburg, Januar 1906.

(Eingegangen 26. Januar 1906.)

Nachschrift. 24. Febr. 1906. Aus dem Hefte der Zeitschr. für Elektrochemie vom 23. Febr. erfahre ich von den, durch meine frühere Mitteilung veranlaßten Versuchen, bei denen

Hr. U. Grassi Wasserstoff durch eine Bromradiumlösung und dann durch Wasser führt.¹⁾ Das Leitvermögen des letzteren wächst hierdurch, z. B. in 16 Stunden von 1,0 auf $3,0 \cdot 10^{-8}$, während reiner Wasserstoff, vielleicht durch Fortnahme von Kohlensäure aus dem Wasser, umgekehrt den Widerstand vergrößerte. Das Wachstum des Leitvermögens wird aus der, dem Wasser durch den Gasstrom zugeführten Emanation des Bromradiums erklärt. Welcher Art die Ionen eines solchen interessanten Vorganges sind, läßt sich einstweilen nicht erkennen; jedenfalls handelt es sich um einen Vorgang, der von dem unsrigen vollkommen verschieden ist. Daß Luft, die an der geschlossenen Radiumkapsel vorbeigestrichen ist, dem Wasser keine nachweisbaren Ionen mitteilt, zeigt (p. 93) der von Hrn. Grüneisen ausgeführte Versuch.

1) U. Grassi, Rendic. Acc. d. Lincei (5) 14. p. 281. 1905.

**6. Das Leitvermögen wässriger Lösungen
von Radiumbromid;
von F. Kohlrausch und F. Henning.¹⁾**

Lösungen pflegen in den Annalen nicht mehr behandelt zu werden; bei Radium wird man eine Ausnahme machen dürfen.

An Radiumlösungen ist besonders die Frage zu beachten, ob in physikalisch-chemischer Hinsicht hier eine Ausnahmestellung oder ob ein Anschluß an das Verhalten normaler Salze besteht, auch ob sie sich zeitlich ändern; endlich ist nach Beiträgen zur Kenntnis des Atomgewichtes zu suchen.

Unsere Untersuchung des Leitvermögens wässriger Radiumbromidlösungen zwischen $\frac{1}{12000}$ und $\frac{1}{20}$ g.-Äqu./Liter, d. h. etwa $\frac{1}{600}$ und 1 Proz. Lösungsgehalt an RaBr_2 , weist an keiner Stelle etwas absonderliches nach; auch ist keines der sonst vorkommenden Anzeichen ungewöhnlicher Beschaffenheit der Lösungen vorhanden, weder ein abnormes Ansteigen oder Absinken in großer Verdünnung, noch eine starke Depression in konzentrierterer Lösung. Das Bromradium reiht sich den normalen Salzen an.

Das Verdünnen wurde sehr weit fortgesetzt; das Konzentrieren reichte freilich nur bis $\frac{1}{20}$ normal, indessen findet man bei anderen Salzen, z. B. den Cadmiumhaloiden nach Grotrian und Wershoven, oder bei Chlor- und Fluorblei, Thalliumchlorür oder gar Magnesiumoxalat die Anomalie schon viel früher angezeigt als bei $\frac{1}{20}$ normal.

Auch der für ein abnormes Verhalten so empfindliche Temperaturkoeffizient des Leitvermögens zeigte nichts verdächtiges an.

Im Charakter, d. h. im Verlauf des Leitvermögens mit der Konzentration und im Temperatureinfluß schließt sich das

1) Eine vorläufige Mitteilung siehe in den Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. vom 4. März 1904, p. 144.

Radiumsalz den Salzen der alkalischen Erden, in der absoluten Größe des Leitvermögens, wenn man das Curiesche Atomgewicht 225 annimmt, dem Baryumsalz nahe an. Unerwartet ist dieses normale Verhalten insofern nicht, als die Radiumsalze auch sonst als starke Salze charakterisiert sind, Körper, welche sich ja bei dem mechanischen Vorgang der elektrolytischen Leitung ihrer Lösungen in enge Gruppen zusammenzuschließen pflegen. Aber aus den ionisierenden Eigenschaften hätte ein abnormes, durch das Auftreten besonderer Arten von Ionen bewirktes Verhalten resultieren können. Die Erfahrung zeigt, daß wenn derartige Einflüsse überhaupt bestehen, sie im Leitvermögen doch gegen die gewöhnliche elektrolytische Stromleitung zurücktreten.

Das Salz. Wesentlich ist hier die Frage nach der Reinheit, besonders nach der Abwesenheit von Baryum. Über das von Buchler & Co. bezogene Salz hatte Prof. Giesel die Freundlichkeit, sich dahin zu äußern, daß „im Flammenspektrum so gut wie keine Baryumlinien mehr zu sehen sind. Im Funkenspektrum sind die *Haupt*-Baryumlinien noch deutlich“. Er glaubt, daß „nur wenige Prozente Baryum noch vorhanden sind; möglicherweise ist es nur ganz wenig Baryum“.

Hiernach darf man für wahrscheinlich halten, daß Verunreinigungen unsere Zahlen nicht wesentlich entstellen. Der Charakter der Kurve wird durch die Beimengung von etwas Baryum ohnehin kaum geändert werden. Für die absoluten Werte folgt aus dem späteren, daß sie durch Verunreinigung des Radiums mit 4 Proz. Baryum um ein Hundertstel zu groß ausfallen, was man nach Hrn. Giesels Äußerung wohl als obere Fehlergrenze ansehen darf, um so mehr, als die kleinen Fehlerquellen, die aus der etwaigen Umwandlung von etwas Bromid in unlösliches Karbonat — wovon übrigens nichts bemerkt wurde, insofern merklich alles sich löste — und aus den mitgewogenen Emanationsgasen entspringen, in entgegengesetztem Sinne wirken würden.

Die Lösungen. Die neue Aufgabe, mit nur 8 mg Substanz Lösungen bis zu 1 Proz. Gehalt messend herzustellen und zu untersuchen, ist etwas eingehender zu behandeln.

Das kleine Widerstandsgefäß (Figur f. S., $\frac{1}{2}$ nat. Gr.) wurde aus einem 10 mm weiten Glasrohr durch Ausziehen und gleich-

zeitiges Biegen im Bunsenbrenner geformt. Die an Platindrähte angeschweißten, kräftig platinieren Elektroden haben 8 mm Durchmesser, der Raum zwischen ihnen faßt etwa

$\frac{1}{2}$ ccm. Sie setzen sich auf die Glaswand an einer Stelle auf, wo der Querschnitt sich rasch verjüngt und also der Elektrode einen bestimmten Platz anweist. In der Tat ist die Widerstandskapazität zwischen den Elektroden ($19,02 \text{ cm}^{-1}$) bis auf höchstens $\pm 1/1000$ sicher konstant.



Bei solchen Liliputgefäßen hat man natürlich besonders darauf zu achten, daß der Meßstrom die Flüssigkeit nicht über die Temperatur des Bades erwärmt; man schaltet also dem Induktorium hinreichend Widerstandsballast vor und schließt nur kurze Zeit.

Die Lösung wurde in dem Gefäße selbst, das man an die Wage hängen konnte, hergestellt; Kappen aus dünnem Kupferblech, durch welches die Elektrodendrähte knapp hindurchtreten, schließen den Raum für kürzere Zeiträume gegen Verdunsten genügend ab.

Das kristallisierte Radiumbromid wurde auf einem kleinen geknickten Platinblech mit einer Stückrathschen Spitzenwaage gewogen und von da in das leere, vorher gewogene Widerstandsgefäß eingeschüttet, worauf man das Blech mit etwaigen zurückgebliebenen Körnchen zurückwog. Die Differenz betrug 0,00851 g.

Dieser Menge wurden nun so viele Tropfen Wasser aufgegossen, daß die Elektroden überdeckt waren, wobei sich etwas Emanationsgas entwickelte; die Wägung ergab, auf das Vakuum berechnet, 0,8312 g Lösung, die also 1,024 Gewichtsprocente kristallisierten Salzes enthielt.

Unter der Annahme des Curieschen Atomgewichts $Ra = 225$ und zweier Moleküle Kristallwasser kommt ein Gewichtsgehalt von 0,9365 Proz. wasserfreien $RaBr_2$ oder, indem man, nach Analogie von $BaBr_2$ (Kremers), das spezifische Gewicht $s_{18/4} = 1,0074$ setzt, von 0,04901 g-Äqu./Liter.

Nachdem diese Lösung untersucht worden war, verdünnte man das ganze zunächst im Widerstandsgefäße selbst weiter folgeweise zu 2,365 und 4,817 g netto; also zu 0,3599

und 0,1767 Proz. kristallisierten Salzes oder, wie oben berechnet, 0,3291 und 0,1616 Proz. RaBr_2 oder 0,01713 und 0,008395 g-Äqu./Liter.

Über die weiteren hieran angeschlossenen Lösungen, die in einem gewöhnlichen Widerstandsfläschchen mit blanken Elektroden und eingeschliffenem Thermometer untersucht wurden, ist nur zu bemerken, daß auf das verdünnende Wasser (etwa $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) die nötige Sorgfalt verwendet wurde.

Die Leitvermögen. Diese wurden, stets kurze Zeit nach dem Bereiten der Lösung, in gewöhnlicher Weise gemessen.

Die Resultate werden in der Tabelle in den ersten beiden Spalten direkt nach den Versuchen gegeben und in den folgenden Spalten in die gebräuchliche Form umgerechnet unter Annahme, erstens des Curieschen Atomgewichts $\text{Ra} = 225$, und zweitens des von Runge und Precht für wahrscheinlicher gehaltenen $\text{Ra} = 258$. Im Leitvermögen κ ist das Wasser (etwa 1,1) schon abgerechnet. η ist der Gehalt von 1 ccm an g-Äquivalenten $\frac{1}{2}(\text{RaBr}_2)$, endlich $\Lambda = \kappa/\eta$ das Äquivalent-Leitvermögen. Vgl. auch die Zeichnung p. 105.

Prozente $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Leitvermögen $10^3 \kappa_{18}$	$\text{Ra} = 225$ angenommen			$\text{Ra} = 258$ angenommen		
		Prozente RaBr_2	$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$ $m = 1000 \eta$	Äqu.-Leitv. Λ_{18}	Prozente RaBr_2	$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$ $m = 1000 \eta$	Äqu.-Leitv. Λ_{18}
0,001838	10,81	0,001681	0,0000872	124,1	0,01692	0,0000808	133,8
0,006414	37,17	0,005865	0,0003043	122,2	0,05905	0,0002821	131,7
0,02857	160,4	0,02613	0,001356	118,3	0,02631	0,001257	127,6
0,1767	932,0	0,1616	0,008395	111,0	0,1627	0,007785	119,7
0,3599	1828,2	0,3291	0,01713	106,8	0,3314	0,01588	115,1
1,0241	4875	0,9365	0,04901	99,5	0,9428	0,04545	107,3

Graphisch leitet sich hieraus für runde Zahlen ab:

$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	$m = 0,0001$	$0,0002$	$0,0005$	$0,001$	$0,002$	$0,005$	$0,01$	$0,02$	$0,05$
$(\text{Ra} = 225) \Lambda$	123,7	122,7	120,9	119,4	117,1	113,4	110,0	105,7	99,4
$(\text{Ra} = 258) \Lambda$	133,5	132,3	130,4	128,5	126,0	122,1	118,2	113,6	106,6

Kontrolllösung. Um in jeder Hinsicht von den früheren Lösungen unabhängig zu sein, wurde Salz gelöst, welches zu

anderer Zeit von Buchler & Co. bezogen war, und zwar, nachdem man es, dem Verfahren der Frau Curie entsprechend, durch etwa einstündiges Erhitzen auf 150° vom Kristallwasser befreit hatte.¹⁾ Es wog alsdann 3,657 mg und wurde mit Wasser vom Leitvermögen $1,17 \cdot 10^{-6}$ zu 26,78 g Lösung beschickt. Diese hatte hiernach 0,01365 Gew.-Proz. RaBr_2 oder ($\text{Ra} = 225$ angenommen) 0,0007086 g-Äqu./Liter.

Ihr Leitvermögen betrug, nach Abrechnung des Wassers, $85,09 \cdot 10^{-6}$, woraus $\Lambda = 120,1$. Aus der Beobachtungsreihe-Tabelle vor. S. interpoliert man 120,2; die Übereinstimmung ist besser, als man erwarten konnte.

Temperaturkoeffizienten. Es wurden um 18° gefunden die Koeffizienten

α_{18} oder $\frac{1}{x_{18}} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{18}$
für die Lösungen

$$0,0286 \text{ Proz. } \text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O} \quad \alpha_{18} = 0,0225,$$

$$1,024 \quad " \quad " \quad " \quad \alpha_{18} = 0,0221,$$

also die gewöhnliche anfängliche Abnahme von α mit steigender Konzentration.

An der verdünnten Lösung wurde auch die Veränderlichkeit der Zunahme durch die Temperatur genähert gemessen. Es fand sich, ebenfalls wie gewöhnlich, eine kleine Beschleunigung; der Koeffizient eines hinzugenommenen quadratischen Gliedes betrug etwa 0,000062, ist also von derselben Ordnung wie bei verwandten Salzen.

Wasserbeweglichkeit des Ions $\frac{1}{2}\text{Ra}$. Auf unendliche Verdünnung extrapoliert (vgl. auch die Kurven p. 105) findet man Λ_0 , wenn $\text{Ra} = 225$ angenommen wird, gleich 125 bis 126, für $\text{Ra} = 258$ gleich 135 bis 136. Hiervon die Beweglichkeit des Ions Br mit 67,6 abgerechnet, erhält die Beweglichkeit t_{Ra} den Wert 58 für die Annahme $\text{Ra} = 225$ und 68 für $\text{Ra} = 258$, im ersten Falle den alkalischen Erdmetallen nahe kommend, im zweiten die beweglichsten Ionen (Rb , Cs) erreichend.

1) Eine vorausgehende Kontrolle des nahe 4 mg wiegenden kristallisierten Salzes auf Gewichtskonstanz schien zunächst eine, in drei Tagen $\frac{1}{4}$ mg betragende Gewichtsvermehrung zu ergeben, die indessen nach näherer Prüfung vom Tiegel stammte. An diesem hatte sich in der Tat ein zuvor graues Fleckchen dunkel gebräunt. Das Salz änderte sich um höchstens 0,004 mg. Der Erhitzungsverlust entspricht nahe $2\text{H}_2\text{O}$.

Temperaturkoeffizient der Wasserbeweglichkeit. Nach vor. S. wird man für unendliche Verdünnung $\alpha_{18} = 0,0226$ setzen, also wird, da für Brom $l = 67,6$ und $\alpha_{18} = 0,0215$ ist¹⁾, der Temperaturkoeffizient des Ions Radium berechnet, bei der Annahme des Atomgewichtes $Ra = 225$

$$\alpha_{18} = 0,0226 + (0,0226 - 0,0215) 67,6/58 = 0,0239$$

und entsprechend gleich 0,0237 für $Ra = 258$.

Zeitliche Veränderlichkeit von Lösungen. Auf diese richteten wir selbstverständlich bei Radium eine besondere Aufmerksamkeit. Es hat sich jedoch nichts ergeben, was dem Radium eigentümlich wäre.

Berührten die Radiumlösungen nur Glas und Luft, so ließ sich, auch an verdünnten Lösungen, nach Rücksichtnahme auf die Verdunstung, eine Änderung des Leitvermögens in einigen Tagen überhaupt nicht nachweisen.

War zugleich *blankes Platin* anwesend, so fand sich an stark verdünnten Lösungen eine anfängliche ganz kleine *Zunahme* des Leitvermögens, in einem viertel Tag betragend: bei einer $1/700$ normalen Lösung 2 bis 3 Promille, bei $1/1400$ sowie bei $1/12000$ norm. etwa 6 Promille; in den beiden ersten Fällen später zum größten Teile zurückgehend. In einem Glasfläschchen hatte auch die verdünnteste obige Lösung ihr Äqu.-Leitvermögen in drei Tagen nicht merklich geändert.

Neben *platinieren Elektroden* änderte sich das Äquivalent-Leitvermögen der stärksten, $1/20$ normalen Lösung, obwohl sie nur 0,8 ccm hatte, in einem Tage nicht merklich. Verdünnte Lösungen von der Ordnung $1/10000$ normal dagegen erlitten in den gewöhnlichen Widerstandsfläschchen eine deutliche *Abnahme* des Leitvermögens, in den ersten sechs Stunden etwa 1 Proz. betragend.²⁾

Solche Änderungen würden, wenn sie nur dem Radiumsalze zukämen, trotz ihrer Geringfügigkeit von Interesse sein, man begegnet ihnen aber, wenn man aufmerksam ist, auch

1) Sitzungsber. der Berliner Akad. 1902. p. 574.

2) Selbst gegen so verdünnte Lösungen muß man, die eigene Haut betreffend, Vorsicht gebrauchen; Spuren der Lösung kaum mehr als $1/10000$ mg Radium enthaltend, scheinen, wenn nicht bald abgespült, Hautausschläge bewirken zu können.

bei anderen Salzen. Sie werden von einer Absorption an den Elektroden stammen und eine Spur von Hydrolyse andeuten.¹⁾

Angemerkt möge schließlich noch werden, daß die mit der $\frac{1}{20}$ normalen Lösung in Berührung gewesenen Platin-Elektroden nach Jahren noch stark radioaktiv sind, in geringerem Maße auch z. B. die Schliffe der Widerstandsfläschchen, welche nur von den verdünnten Lösungen berührt worden waren, und die ihrer Thermometer. Mit Wasser läßt sich diese Eigenschaft auch in längerer Zeit nicht abspülen.

Über das Atomgewicht des Radiums. Hier stehen zur Diskussion besonders die Curiesche, aus der Analyse abgeleitete Zahl 225 und die von Runge und Precht aus dem Spektrum vermutete 258, für welche letztere spricht, daß sie dem Radium, dessen Eigenschaften ja mit seinem hohen Atomgewicht zusammenhängen, die höchste bekannte Stellung anweisen würde.²⁾

1) Ein Zufall hatte im Beginne der Beobachtungen den Anschein erweckt, als liege am Radium ein ganz neues Verhalten vor, denn eine $\frac{1}{10000}$ normale Lösung ging neben platinirten Elektroden von ihrem Anfangsleitvermögen 10,7 in sieben Stunden auf 3,8, also auf den dritten Teil zurück; eine zweite Füllung weniger stark, weil die Elektroden durch ihre Wirkung ermüden, immerhin noch um 20 Proz. Allein, die Erscheinung zeigte sich neben anderen Elektroden nicht, wohl aber auch bei Baryumchromid zwischen demselben Elektrodenpaare. Es hatten also diese Elektroden durch eine besondere Beschaffenheit die merkwürdige Veränderung bewirkt und es unterliegt kaum einem Zweifel, daß die Ursache in einer fünf Jahre zuvor stattgefundenen längeren Berührung der Elektroden mit einer Goldchlorid(AuCl_3)-Lösung liegt (vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. 33. p. 271. 1900), die damals durch das fein verteilte Platin zersetzt worden war und eine Spur Gold darauf abgeschieden hatte.

In welcher Weise das Gold auf das Bromid einwirkt, kann hier unerörtert bleiben. Nach dem Temperaturkoeffizienten zu urteilen, enthält auch die veränderte Lösung neutrales Salz. Jedenfalls sieht man, daß das Gold als Elektrode weniger zuverlässig ist als Platin und mit Vorsicht gebraucht werden muß, auch in Fällen, wo man eine Störung zunächst nicht erwartet.

2) Allerdings weist schon M. Watts darauf hin, daß das von Fran Curie angewendete Salz 25 Proz. Verunreinigung durch Baryum enthalten haben müßte, nm, wenn $R_a = 258$ richtig ist, die Zahl 225 zu ergeben, Phil. Mag. (6) 8. p. 282. 1904.

Auch aus dem periodischen System leitet Hr. Jones Gesichtspunkte ab, die ihn der Annahme der höheren Zahl geneigt machen.¹⁾

Man wird versuchen, einen Beitrag zu dieser noch streitigen Frage aus der Ionenbeweglichkeit zu gewinnen. Die letztere ist freilich keine reine Eigenschaft des Elements, sondern sie drückt bloß eine Wechselwirkung zwischen ihm und dem Lösungsmittel aus; nach der, durch zahlreiche Gründe gestützten²⁾ Annahme, daß der elektrolytische Widerstand eines Ions wesentlich durch die Menge des ihm angelagerten Lösungsmittels bestimmt wird, gibt die Ionenbeweglichkeit nur eine Einsicht in diese mitgeführte, in unserem Falle aus Wasser bestehende Atmosphäre des Ions.

Wenn man nun hiernach zugeben muß, daß man es mit einer nebensächlichen Eigenschaft des Elementes zu tun hat, so gruppiert tatsächlich doch diese Eigenschaft die Ionen, ihren chemischen Eigenschaften entsprechend, in recht charakteristischer Weise. Man würde z. B. (wenn vom Radium noch nichts bekannt wäre) aus der Gestalt der Bromradiumkurve mit der allergrößten Wahrscheinlichkeit schließen können, daß das Radium kein einwertiges Element ist, und weiter dann aus der absoluten Größe des Leitvermögens, daß es ein sehr hohes Atomgewicht haben muß.

1) H. Jones, Am. Chem. Journ. 34. p. 467. 1905.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1902. p. 572. Zu den dort gegebenen Gründen wird man noch folgendes hinzufügen dürfen. Insofern der elektrolytische Widerstand wesentlich ein mechanischer ist, liegt, wenn die Ionen sich isoliert durch das Wasser schoben, die Vermutung nahe, daß der Widerstand der Elementarionen mit ihrem Atomvolumen steige. Es ist aber durchschnittlich das Gegenteil der Fall. Die allergrößten Beweglichkeiten sind mit den größten Atomvolumen verbunden; in der Reihe der Alkalimetalle nimmt der Widerstand sogar ausnahmslos mit wachsendem Atomvolumen ab. Ferner zeigt er sich bei Fluor, dem man nach den Bestimmungen von Moissan oder Ramsay und Drugman wohl ein kleineres Atomvolumen zuschreiben muß, als dem Cl, Br oder J, erheblich größer als bei den letzteren, die sich sowohl im Atomvolumen wie in der Wasserbeweglichkeit ungefähr gleich kommen. Daß kleinere Atome eine größere Wassermenge mit sich führen, könnte in der großen Dielektrizitätskonstante des Wassers begründet sein.

Da die chemische Untersuchung das Radium wohl zweifellos den alkalischen Erdmetallen zuweist, und da sich besonders übersichtliche Beziehungen zwischen den Ionen einer und derselben Gruppe finden, so werden wir nachher die Ionen Ba, Sr, Ca zur Vergleichung heranzuziehen haben.

Stellen wir zunächst die Beziehungen zwischen den Wasserbeweglichkeiten verwandter Ionen zusammen, so herrscht eine wenig verschiedene Beweglichkeit je in den Triaden Chlor, Brom, Jod, ferner Magnesium, Zink, Cadmium; auch innerhalb der Gruppe Kalium, Rubidium, Cäsium ändert sich die Beweglichkeit nicht stark. Die Alkalimetalle der Triade Lithium, Natrium, Kalium haben dagegen ungleiche Beweglichkeiten; eine Größenbeziehung zwischen diesen spricht sich darin aus, daß die reziproke Beweglichkeit, der Ionenwiderstand im Wasser (hydrodynamisch den Radius einer kugelig angenommenen Wasseratmosphäre messend) bei Na fast genau das arithmetische Mittel von Li und K ist.¹⁾

In unserer Gruppe verhalten sich die Glieder der Triade Calcium, Strontium, Baryum ebenfalls ungefähr gleich, Ca und Sr sehr nahe gleich, während die Wasserbeweglichkeit von Ba um 4 höher liegt. Stellt man nun die Beweglichkeit l unter den beiden Annahmen des Atomgewichts $Ra = 225$ bez. 258 zusammen, so kommt

	Ca	Sr	Ba	Ra
Ra = 225 gesetzt $l = 51,8$	51,7	55,5	58	
Ra = 258 „ $l = 51,8$	51,7	55,5	68	

In der oberen Reihe bildet Ba etwa das Mittel aus Ca und Sr; in der unteren tritt Ra bedeutend heraus.

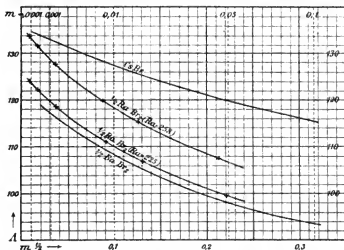
Das gesamte Verhalten wird am kürzesten aus einer Zeichnung einiger Bromide übersehen werden.²⁾ Die untere Kurve f. S. zu $RaBr_2$ stellt unsere Resultate (Tab. p. 99) so dar, wie sie sich aus der Annahme $Ra = 225$ berechnen; diese Kurve verläuft dicht an derjenigen des Baryumbromids, der höchst-

1) Vgl. Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1900. p. 1008.

2) F. Kohlrausch u. E. Grüneisen, *ibid.* 1904. p. 1217 u. 1221.

3) Als Abszisse ist die Quadratwurzel aus der Konzentration m (g.-Äqu./Liter) gewählt worden, weil hierbei am bequemsten der Verlauf der Ordinate (Äquivalentleitvermögen Λ) nach dem Nullpunkt, dem reinen Wasser hin erschen wird.

liegenden von allen Haloidsalzen der alkalischen Erden. Die obere, mit $Ra = 258$ berechnet, erhebt sich bedeutend darüber; nach ihr würde das Radium-Ion zu den wasserbeweglichsten Ionen gehören, denn die Kurve stößt im Ursprung (unendliche



Verdünnung) fast genau zusammen mit dem bestleitenden von allen Haloidsalzen, dem Bromcäsium.

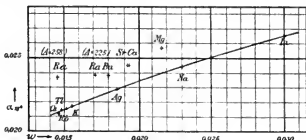
Bindendes läßt sich hieraus natürlich nicht folgern, denn für unmöglich kann man eine solche Stellung des Radiums nicht halten; es wäre ein interessanter Fall, wenn gerade in dem Beispiel des Radiums ein zweiwertiges Ion eine Beweglichkeit zeigte, die man sonst nur an einwertigen kennt. Einstweilen fällt der Umstand, daß es sich hierbei von seinen nächsten Verwandten um einen so großen Betrag unterscheidet, für die Annahme des kleineren Atomgewichts in die Wagschale.

Ein weiteres Kriterium kann man nun aus dem Temperaturkoeffizienten mittels der Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen suchen, die sich für diese Größe ergeben haben.¹⁾ Das Leitvermögen einer verdünnten Bromradiumlösung steigt in mittlerer Temperatur, wie bei allen Salzen, mit dieser ein wenig beschleunigt an; die Größe dieser Beschleunigung zeigt sich

1) Vgl. F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1901. p. 1026, u. 1902. p. 572; Proc. Roy. Soc. 71. p. 338. 1903.

nach der Beobachtung von der gleichen Ordnung, wie die der anderen Salze von ähnlichen Temperaturkoeffizienten; vgl. p. 100.

Das weitere möge wieder graphisch erläutert werden. In der Figur gilt als Abszisse w die, den Ionenwiderstand dar-



stellende reziproke Beweglichkeit $w = 1/l$, als Ordinate der Temperaturkoeffizient $\alpha_w = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt}$ (oder $-\frac{1}{w} \frac{dw}{dt}$) um 18° ; beide Größen beziehen sich auf sehr große Verdünnung, also auf die Beweglichkeit des Ions im Wasser. Aufgenommen sind alle einwertigen Metallionen, die Metalle der alkalischen Erden und endlich das Magnesium. Die einwertigen Ionen ordnen sich fast genau in einen, von einer Geraden wenig abweichenden Kurvenzug (dem sich auch die negativen einwertigen Elementarionen nahe anschließen).

Das aus anderen Gruppen vorliegende sichere Material ist freilich dürftig, indessen stimmt das, was man kennt, mit der Annahme, daß die Zahlen sich genähert je in Kurvenzügen von einem ähnlichen Gange wie bei den einwertigen anordnen, wobei also mit steigendem Widerstande der Ionen ihr Temperaturkoeffizient langsam wächst.

So zeigen unter den Metallen der alkalischen Erden Ca und Sr sowohl nahe gleichen Wasserwiderstand wie gleichen Temperaturkoeffizienten; Ba liegt in beiden Eigenschaften etwas tiefer, Mg, dessen Salze sich in ihren Kurven des Leitvermögens diesen Körpern so nahe anschließen, daß man geneigt ist, es zur gleichen Gruppe zu rechnen, liegt höher.

Die Figur lehrt nun, daß das Radium, $Ra = 225$ gerechnet, sich ebenfalls der Gruppe genügend einfügt, während es beträchtlich herausfällt, wenn man $Ra = 258$ setzt.

Auch hieraus kann man einen zwingenden Einwand gegen die letztere Zahl nicht entnehmen; als einen Wahrscheinlichkeitsgrund für das kleinere Atomgewicht indessen wird man auch dieses Verhalten einstweilen wohl ansehen dürfen — immer vorausgesetzt, daß nicht etwa dem Radium, im Zusammenhang mit seiner besonderen Beschaffenheit, eine Ausnahmstellung auch in den hier angezogenen Eigenschaften zukommt, und ferner, daß in den besten heutigen Radiumpräparaten, zu denen das von uns angewandte gewiß gerechnet werden darf, nicht etwa doch noch Verunreinigungen von der Ordnungsgröße 25 Proz. enthalten sind.

Marburg und Charlottenburg, Februar 1906.

(Eingegangen 22. Februar 1906.)

**7. Über die sogenannte innere konische
Refraktion bei pleochroitischen Kristallen;
von W. Voigt.**

Die Theorie hat bei pleochroitischen Kristallen sehr merkwürdige und unerwartete Verhältnisse der Geschwindigkeit, Absorption und Polarisierung für die unmittelbare Umgebung der optischen Achsen signalisiert.¹⁾ Obgleich nun die Erfahrung sich mit den Voraussagen der Theorie bisher in guter Übereinstimmung erwiesen hat, schien es mir nicht überflüssig zu sein, beide Untersuchungsarten, die Rechnung und die Beobachtung, auf dasjenige Phänomen anzuwenden, bei dem die einer optischen Achse direkt benachbarten Fortpflanzungsrichtungen am unmittelbarsten zur Geltung kommen, auf die Erscheinung der sogenannten inneren konischen Refraktion.

Die im folgenden durchgeführte Theorie, die sich der in meinen letzten Arbeiten²⁾ benutzten Methoden der Energieströmung bedient, verlangt für pleochroitische Kristalle gewisse Eigenschaften jenes Phänomens, die bei gewöhnlichen Kristallen nicht eintreten. Die Prüfung dieser Resultate ist durch die Schwierigkeit der Beschaffung geeigneten Beobachtungsmateriales sehr erschwert; indessen haben sich *einige* der von der Theorie geforderten Singularitäten bereits ganz deutlich nachweisen lassen. Andere, besonders merkwürdige und theoretisch interessante Ergebnisse werden vielleicht später, wenn passenderes Beobachtungsmaterial aufgefunden ist, verifiziert werden können.

I. Theorie.

1. Ein absorbierender Kristall ist für jede Farbe durch zwei Tensortripel charakterisiert, die ich Polarisations- und Absorptionstripel genannt habe. Ihre Komponenten seien wie

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 9. p. 367. 1902.

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 18. p. 645. 1905; 19. p. 14. 1906.

früher durch a_{hk} und b_{hk} ($h, k = 1, 2, 3$) bezeichnet, wobei $a_{hk} = a_{kh}$, $b_{hk} = b_{kh}$. Die Komponenten der elektrischen Feldstärke und Polarisation seien X, Y, Z und $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$, die der magnetischen Feldstärke A, B, C ; ϑ sei die reziproke Frequenz $\tau/2\pi$, unter τ die Periode verstanden, $\partial\varphi/\partial t$ werde in φ' abgekürzt.

Wegen der Anwendung auf die Energieströmung benutze ich weiterhin die Schreibweise in *reeller* Form. Liegt dann die Z -Achse des Koordinatensystems in der Wellennormale der fortschreitenden ebenen homogenen Welle, ist also β (und C) gleich Null, so nehmen nach Formel (8) und (9) der erstgenannten früheren Arbeit die Beziehungen zwischen den elektrischen Feld- und Polarisationskomponenten die Gestalt an

$$(1) \quad \begin{cases} v^2 X = (a_{11} \mathfrak{X} + a_{12} \mathfrak{Y}) + \vartheta (b_{11} \mathfrak{X}' + b_{12} \mathfrak{Y}'), \\ v^2 Y = (a_{21} \mathfrak{X} + a_{22} \mathfrak{Y}) + \vartheta (b_{21} \mathfrak{X}' + b_{22} \mathfrak{Y}'), \\ v^2 Z = (a_{31} \mathfrak{X} + a_{32} \mathfrak{Y}) + \vartheta (b_{31} \mathfrak{X}' + b_{32} \mathfrak{Y}'). \end{cases}$$

Dabei bestehen zwischen den elektrischen Polarisationen und den magnetischen Feldstärken die Beziehungen

$$(2) \quad \mathfrak{X}' = -v \frac{\partial B}{\partial x}, \quad \mathfrak{Y}' = +v \frac{\partial A}{\partial x},$$

während A und B die Form

$$e^{-\kappa z/\vartheta} \sin(t - z/\omega)/\vartheta$$

haben, und demgemäß gilt

$$(3) \quad \frac{\partial A}{\partial x} = -\frac{\kappa}{\vartheta \omega} A - \frac{1}{\omega} A' = \frac{1}{\omega} (\kappa \vartheta A' - A').$$

Hiernach kann man setzen

$$(4) \quad \begin{cases} \mathfrak{X}' = \frac{n}{\vartheta} (\kappa B + \vartheta B'), & \mathfrak{Y}' = -\frac{n}{\vartheta} (\kappa A + \vartheta A'), \\ \mathfrak{X} = -n (\kappa \vartheta A' - A'), & \mathfrak{Y} = n (\kappa \vartheta B' - B), \end{cases}$$

und bei Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung in bezug auf die Absorption das System (1) schreiben:

$$(5) \quad \begin{cases} v^2 X = n [-A a_{12} + \vartheta A' (a_{12} \kappa - b_{12}) + B a_{11} - \vartheta B' (a_{11} \kappa - b_{11})], \\ v^2 Y = n [-A a_{22} + \vartheta A' (a_{22} \kappa - b_{22}) + B a_{21} - \vartheta B' (a_{22} \kappa - b_{21})], \\ v^2 Z = n [-A a_{32} + \vartheta A' (a_{32} \kappa - b_{32}) + B a_{31} - \vartheta B' (a_{31} \kappa - b_{31})]. \end{cases}$$

2. Kombiniert man dies mit den Ausdrücken

$$(6) \quad \begin{cases} U = \frac{v}{4\pi} (YC - ZB), & V = \frac{v}{4\pi} (ZA - XC), \\ W = \frac{v}{4\pi} (XB - YA) \end{cases}$$

für die Komponenten der Energieströmung, so kann man diese sogleich in A, B, A', B' ausdrücken; C und C' sind gleich Null.

Das XY -Achsenkreuz ist in den vorstehenden Formeln noch ganz beliebig gelassen. Wir wollen dasselbe jetzt mit den Achsen der Schwingungsellipsen zusammenfallen lassen.

Für diejenige Schwingung (1), deren große Achse in die X -Achse fällt und die der ordinären Welle entsprechen soll, setzen wir dann

$$(7) \quad B_1 = \vartheta Q A_1', \quad B_1' = -Q A_1 / \vartheta,$$

wo Q positiv oder negativ sein kann, aber $|Q| \leq 1$ ist; für diejenige (2), deren große Achse in die Y -Achse fällt, und die der extraordinären Welle entspricht, schreiben wir

$$(8) \quad A_2 = -\vartheta Q B_2', \quad A_2' = +Q B_2 / \vartheta;$$

es haben dann beide Ellipsen gleiche Umlaufssrichtungen, wie dies nach der Theorie bei absorbierenden Kristallen stattfindet.

Für die zeitlichen Mittelwerte $\bar{U}, \bar{V}, \bar{W}$ der U, V, W ergibt sich, wenn man die Amplitude von A_1 mit M , diejenige von B_2 mit N bezeichnet, nach einfacher Rechnung

$$(9) \quad \begin{cases} \bar{U}_1 = -\frac{M^2 v n_1}{8\pi} [Q^2 a_{31} + Q(a_{32} \kappa - b_{32})], \\ \bar{V}_1 = -\frac{M^2 v n_1}{8\pi} [a_{32} - Q(a_{31} \kappa - b_{31})], \\ \bar{W}_1 = +\frac{M^2 v n_1}{8\pi} [Q^2 a_{11} + a_{22}]; \end{cases}$$

$$(10) \quad \begin{cases} \bar{U}_2 = -\frac{N^2 v n_2}{8\pi} [a_{31} + Q(a_{32} \kappa - b_{32})], \\ \bar{V}_2 = -\frac{N^2 v n_2}{8\pi} [Q^2 a_{32} - Q(a_{31} \kappa - b_{31})], \\ \bar{W}_2 = +\frac{N^2 v n_2}{8\pi} [a_{11} + Q^2 a_{22}]. \end{cases}$$

Indessen sind die an den Erscheinungen der konischen Refraktion anzustellenden Beobachtungen nicht so genau, daß

sie die in allen Fällen äußerst kleinen, in x oder b_{32} oder b_{31} multiplizierten Glieder nachweisen könnten. Wir setzen demnach unter Einführung weiterer, sogleich erkennbarer Abkürzungen μ^2 und ν^2

$$(11) \begin{cases} \bar{U}_1 = -\mu^2 Q^2 a_{31}, & \bar{V}_1 = -\mu^2 a_{32}, & \bar{W}_1 = \mu^2 (Q^2 a_{11} + a_{22}), \\ \bar{U}_2 = -\nu^2 a_{31}, & \bar{V}_2 = -\nu^2 Q^2 a_{32}, & \bar{W}_2 = \mu^2 (a_{11} + Q^2 a_{22}); \end{cases}$$

hier steckt die Wirkung der Absorption nur noch einerseits in der Elliptizität Q , die in nächster Nähe einer optischen Achse selbst den Grenzwert Eins erreicht, andererseits in den a_{hk} , die sich auf ein spezielles, von der Absorption abhängiges Koordinatenkreuz beziehen.

Bildet man

$$(12) \begin{cases} a_1 = \frac{\bar{U}_1}{\bar{W}_1} = -\frac{Q^2 a_{31}}{Q^2 a_{11} + a_{22}}, & b_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{W}_1} = -\frac{a_{32}}{Q^2 a_{11} + a_{22}}, \\ a_2 = \frac{\bar{U}_2}{\bar{W}_2} = -\frac{a_{31}}{a_{11} + Q^2 a_{22}}, & b_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{W}_2} = -\frac{Q^2 a_{32}}{a_{11} + Q^2 a_{22}}, \end{cases}$$

so stellen die a und b die Koordinaten der Spuren der beiden Energieströmungen auf einer Kugel vom Radius Eins, und angenähert auch auf einer Ebene dar, die die Z -Achse im Abstand Eins normal schneidet.

Die angenäherten Formeln stimmen äußerlich durchaus mit den für aktive Kristalle geltenden überein; auch die unterscheidende Tatsache, daß bei diesen die Umlaufsinne für die beiden Wellen entgegengesetzt sind, kommt nicht zur Geltung, da Q , das mit diesem Sinne sein Vorzeichen wechselt, nur quadratisch auftritt. Trotzdem sind die Erscheinungen, die durch (11) bez. (12) für absorbierende Kristalle signalisiert werden, von den bei aktiven beobachteten nicht unwesentlich verschieden. Dies beruht einmal darauf, daß M und N bez. μ und ν infolge der Absorption mit der Richtung variieren, ferner darauf, daß die Formeln ein anderes Koordinatensystem voraussetzen, endlich darauf, daß Q einem ganz anderen Gesetz mit der Richtung folgt, als bei aktiven Kristallen.

3. Es kommen hier einige Eigenschaften absorbierender Kristalle zur Anwendung, die ich in einer früheren Arbeit¹⁾

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 9. p. 367. 1902.

über diese Körper abgeleitet habe, und an die ich hier erinnern muß.

Nach den früher gewonnenen Resultaten liegen in unmittelbarer Nähe jeder Polarisations- oder optischen Achse A_1 zwei andere ausgezeichnete Richtungen C_1 und C_1' (vgl. die

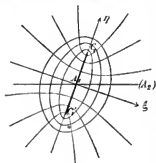


Fig. 1.

auf der Einheitskugel gezeichnete Fig. 1), deren Lage sich durch die Konstanten des Kristalles bestimmt, und die ich, weil sie für wichtige Eigenschaften Windungspunkte auf der zweiblättrigen Kugelfläche markieren, als *Windungs- oder Singularitätsachsen* bezeichnet habe. Das uns interessierende kleine Bereich der Kugel kann als *eben* betrachtet werden; wir beziehen einen beliebigen Punkt,

der eine Richtung der Wellennormale markiert, auf ein $\xi\eta$ -System, dessen η -Achse in die Richtung $A_1 C_1$ fällt.

Bei dieser Darstellung liegen die Richtungen, in denen die Geschwindigkeitsdifferenz¹⁾ der beiden in ihnen fortgepflanzten Wellen konstant ist, auf *Ellipsen*, die C_1 und C_1' als Brennpunkte haben; man kann etwa die halbe Differenz $\omega_1^2 - \omega_2^2$ nach oben und unten als Ordinate r auftragen und erhält dann zwei Oberflächen, die für die zwei Wellen charakteristisch sind. Die Strecke $\overline{C_1 C_1'}$ markiert Richtungen, in denen beide Wellen sich mit *derselben* Geschwindigkeit fortpflanzen.

Richtungen, in denen die Absorptionen konstant sind, werden durch *Hyperbeln* mit C_1 und C_1' als Brennpunkten wiedergegeben (vgl. Fig. 1). Auch hier kann man die halbe Differenz der Absorptionsmoduln als Ordinate p auftragen und erhält demgemäß zwei für die Absorptionen der beiden Wellen charakteristische Flächen. Die Teile der η -Achse außerhalb $\overline{C_1 C_1'}$ geben Richtungen wieder, in denen beide Wellen *gleiche* Absorptionen erleiden.

Beide Flächenarten liegen symmetrisch zur $\xi\eta$ -Ebene; aber es entsprechen sich nicht die Punkte beider oberen oder

1) Genauer die Differenz der Quadrate der Geschwindigkeiten.

beider unteren Blätter gegenseitig; vielmehr gehört zu dem oberen Blatt der r -Fläche von der p -Fläche der Oberteil $\xi > 0$ und der Unterteil $\xi < 0$, so daß also, wenn man (wie gewöhnlich) die Blätter der r -Fläche der ordinären und der extraordinären Welle zuordnet, das Gesetz der Absorption für die einzelne Welle längs der Strecke $\overline{C_1 C_1'}$ diskontinuierlich ist.

Dies hängt damit zusammen, daß man beim Passieren der Geraden $\overline{C_1 C_1'}$ das Blatt der r -Fläche wechselt, also von dem Blatt der ordinären Welle in dasjenige der extraordinären übergeht, oder umgekehrt. Gerade dies Verhalten der beiden Hüllen der Geschwindigkeitsfläche pleochroitischer Kristalle, nicht in einzelnen Punkten, sondern längs kurzer Bögen zusammenzuhängen, bietet ein besonderes theoretisches Interesse dar.

Was die Polarisationsverhältnisse angeht, so liegen die Spuren von Richtungen mit gleicher Elliptizität auf Kreisen, die den Kreis mit dem Durchmesser $\overline{C_1 C_1'}$ orthogonal schneiden. In jeder Richtung pflanzen sich zwei Wellen mit ähnlichen, gekreuzt liegenden und gleichsinnig umlaufenden Schwingungsellipsen fort. In den Achsenpunkten C_1, C_1' werden die Ellipsen zu Kreisen, in der ξ -Achse zu Geraden; letztere Linie scheidet zwei Bereiche entgegengesetzter Rotationsrichtung.

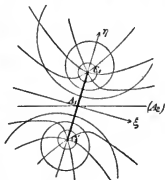


Fig. 2.

Die Örter gleicher Richtungen der Ellipsenachsen sind gleichseitige Hyperbeln, die durch die Achsenpunkte C_1, C_1' gehen und die Scheitel auf der Lemniskate von dem Durchmesser $\overline{C_1 C_1'}$ haben. In hinreichender Entfernung von den Achsenpunkten C_1, C_1' ist die Polarisation merklich geradlinig und folgt der Regel für gewöhnliche Kristalle.

Die oben hervorgehobene Eigenart der Geraden $\overline{C_1 C_1'}$, Verzweigungsschnitt der r -Fläche zu sein, macht sich auch bei dem Gesetz der Lage der Ellipsenachsen geltend. Zu beiden Seiten von $\overline{C_1 C_1'}$ haben die derselben Welle zugehörigen Ellipsen,

obwohl gleiches Achsenverhältnis, gekreuzte Lagen; die Polarisation ist also zu beiden Seiten von $\overline{C_1 C_1'}$ innerhalb desselben Blattes der r -Fläche diskontinuierlich; sie bleibt stetig, wenn man beim Übergang das Blatt wechselt, also von der ordinären zur extraordinären Welle übergeht oder umgekehrt.

Bei allen rhombischen und bei vielen monoklinen Kristallen fällt die ξ -Achse in die Ebene $\overline{A_1 A_2}$ der optischen Achsen; hier werden die Verhältnisse besonders einfach. Die wichtigsten vorkommenden pleochroitischen Kristalle haben diese Eigenschaft.

4. Es handelt sich nun darum, für die zur Diskussion der Formeln (11) und (12) nötigen Werte der Q und a_{hk} angenäherte Ausdrücke zu finden, eventuell von der geringen Genauigkeit, die bei den Beobachtungen über konische Refraktion im allgemeinen ausreicht.

Für die hierbei notwendige Übernahme von Formeln aus meiner früheren Arbeit über absorbierende Kristalle (die dabei durch ein beigesetztes I kenntlich gemacht werden sollen) mag bemerkt werden, daß in jener Arbeit eine Konstruktion auf einer Kugel mit einem von Eins verschiedenen Radius $a = \frac{1}{2}(a_1 - a_2) \sin(2\sigma)$ als bequem benutzt ist, unter 2σ den Winkel zwischen den optischen Achsen A_1, A_2 verstanden.

Hier will ich, wie bei den Untersuchungen über konische Refraktion, die Konstruktion auf einer *Einheitskugel* bevorzugen. Es ist demgemäß der Radiusvektor nach einem die Wellennormale Z markierenden Punkt direkt gleich dem Winkel u_1 zwischen der Z - und A_1 -Richtung, nicht wie früher gleich $au_1 = \alpha$; ebenso ist der Abstand $\overline{AC_1}$ und $\overline{AC_1'}$ gleich dem Winkel φ zwischen den betreffenden Richtungen, nicht wie früher gleich $a\varphi = \beta$. Demgemäß wird in den zu zitierenden Formeln aus I α mit au_1 , β mit $a\varphi$ vertauscht werden.

Wir legen zunächst das Achsenkreuz fest, auf welches oben die Tensorkomponenten a_{hk} bezogen sind, und welches mit dem Hauptachsenkreuz der Schwingungsellipsen zusammenfällt. Seine Lage wird bestimmt durch die Formel (I 76), die wir nur ein wenig umformen wollen.

Die Lage der Wellennormalen Z legen wir nach Fig. 3 fest durch die Winkel I und u_1 , wobei letzterer in der Figur als Strecke $\overline{A_1 Z}$ erscheint. Die Halbierungslinie P des Winkels I

gibt die Polarisationsrichtung der ordinären, parallel Z fortschreitenden Welle bei fehlender Absorption an. Der Winkel zwischen den Richtungen $A_1 A_2$ und $+\xi$ mag mit τ bezeichnet werden.

S stelle die Richtung der großen Ellipsenachse für eine der beiden längs Z fortschreitenden Wellen dar, und der Winkel zwischen S und P sei σ ; τ bez. σ mögen von P bez. ξ in positiver Richtung gezählt werden.

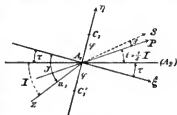


Fig. 3.

Dann gilt nach der genannten Gleichung für σ , falls $I + \tau = J$ gesetzt wird,

$$(13) \quad \operatorname{tg} 4 \sigma = \frac{-\varphi^2 \sin 2 J}{\varphi^2 \cos 2 J + u_1^2},$$

für die ordinäre Welle hat man dabei $J=0$ mit $\sigma=0$, für die extraordinäre $J=0$ mit $\sigma=\frac{1}{2}\pi$ zu verbinden.

Bei der Diskussion sind die Fälle $u_1 > \varphi$ und $u_1 < \varphi$ zu unterscheiden. φ ist in Wirklichkeit ein äußerst kleiner Winkel, und so sind bei dem Vorgang der sogenannten inneren konischen Refraktion die ersteren Werte gleichfalls und sogar in erster Linie in Betracht zu ziehen. Von den beiden Wellen wollen wir weiterhin die ordinäre besonders ins Auge fassen.

Für $u_1 > \varphi$ wird der Nenner in (13) nie gleich Null; $\operatorname{tg} 4 \sigma$ erreicht demgemäß Maxima und Minima, für welche bei Einführung eines Striches über dem betreffenden Symbol gilt

$$(14) \quad \cos 2 \bar{J} = -\frac{\varphi^2}{u_1^2}, \quad \operatorname{tg} 4 \sigma = \frac{\pm \varphi^2}{\sqrt{u_1^2 - \varphi^2}}.$$

Für $u_1 = \varphi$ fällt der Wert \bar{J} nach $\frac{1}{4}\pi, \frac{3}{4}\pi, \dots$ und σ wird zu $\pm \frac{1}{2}\pi$; das ist indessen nur so zu verstehen, daß bei unendlicher Annäherung an die Stelle C_1 oder C_1' längs des Kreises $u_1 = \varphi$ dieser Wert erreicht wird; in C_1 und C_1' selbst wird nach Fig. 2 σ unbestimmt, da alle Hyperbeln durch diese Punkte hindurchgehen, was mit der dort stattfindenden zirkularen Polarisation in Verbindung steht.

Für $u_1 < \varphi$ gibt die Formel für ein Umkreisen von A_1 ein fortgesetztes Wachsen des absoluten Wertes von σ bis 2π ;

nach dem oben in Erinnerung Gebrachten wechselt man aber bei Überschreiten von $\bar{C}_1 \bar{C}_1'$ das Blatt der Fläche, d. h. geht von der ordinären zur extraordinären Welle über oder umgekehrt; demgemäß hat man, wenn man den Verlauf von σ für eine dieser beiden Wellen für sich darstellen will, beim Überschreiten von $\bar{C}_1 \bar{C}_1'$ die Wurzeln von (13) angemessen zu wechseln, nämlich von der, die $J = 0$ mit $\sigma = 0$ kombiniert, zu der überzugehen, die damit $\sigma = \frac{1}{2}\pi$ verbindet.

So gelangt man für $u_1 \geq \varphi$ zu den beiden Kurven für σ , die in Fig. 4 ausgezogen und gestrichelt eingetragen sind; die gestrichelte Kurve entspricht etwa dem Fall $2u_1^2 = \varphi^2$. Es ist eine interessante Frage, wie die Unstetigkeit von σ für



Fig. 4.

die einzelne Welle sich weiterhin geltend macht; man kann im voraus vermuten, daß bei der konischen Refraktion in pleochroitischen Kristallen für die Wellen, bei denen $u_1 < \varphi$ ist, die Erscheinung nicht (wie bei durchsichtigen Kristallen) in zwei Teile (Ringe) zerfällt, deren einer nur von der ordinären, deren anderer nur von der extraordinären Welle herrührt, sondern daß zwei Teile auftreten, bei deren jedem die ordinäre und die extraordinäre Welle zusammenwirken.

Das Gesetz für σ ist durch (13) in voller Strenge gegeben. Q bestimmt sich nach den Formeln (I 81) und (I 86) gleichfalls streng in folgender Weise

$$(15) \quad Q = q - \sqrt{1^2 - 1}, \quad \text{wobei} \quad q^2 = -\operatorname{ctg} 2\sigma \operatorname{ctg}(J + 2\sigma),$$

ist aber offenbar umständlich genau zu diskutieren.

Für unsere Zwecke genügt die Bemerkung, daß nach dem zu Fig. 2 Gesagten Q bei konstantem u_1 für $J = 0$ und $J = \pi$ durch Null geht und für $J = \frac{1}{2}\pi$ und $J = \frac{3}{2}\pi$ entgegengesetzt gleiche extreme Werte annimmt, die um so näher der Einheit liegen, je weniger u_1 von φ abweicht. Wir können sonach

für die unten zu machenden Anwendungen den Verlauf von Q^2 als Funktionen von J durch die in Fig. 4 eingetragene *punktierte Kurve* veranschaulichen.

Für die rhombischen und für zahlreiche monokline Kristalle, die uns besonders interessieren werden, wo $\tau=0$ ist, fällt, wie schon p. 114 gesagt, die ξ -Achse mit $\overline{A_1 A_2}$ zusammen; hier ist dann J mit I identisch.

5. Die in den Grundformeln (11) und (12) auftretenden Parameter a_{kk} beziehen sich auf ein Achsenkreuz XY , dessen X -Achse mit der Richtung S für die *ordinäre Welle* in Fig. 3 zusammenfällt. Einfache Werte gelten für ein *Hauptsystem* (XY), dessen X -Achse in P , d. h. in der Richtung der Polarisierung der ordinären Welle bei fehlender Absorption liegt. Hier ist nämlich, wenn wir, wie in der früheren Arbeit, die bezüglichen a_{kk} mit (σ_{kk}) bezeichnen

$$(16) \quad \begin{cases} (a_{11}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos(u_1 + u_2), \\ (a_{22}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos(u_1 - u_2), & (a_{12}) = 0, \\ (a_{33}) = -\frac{1}{2}(a_1 - a_3) \sin i \sin(u_1 - u_2), \\ (\sigma_{31}) = -\frac{1}{2}(a_1 - a_3) \cos i \sin(u_1 + u_2). \end{cases}$$

Aus diesen Werten folgen die in (11) auftretenden, falls man kurz $\cos \sigma = c$, $\sin \sigma = s$ setzt, gemäß den Formeln

$$(17) \quad \begin{cases} a_{11} = (a_{11})c^2 + (a_{22})s^2, & a_{22} = (a_{11})s^2 + (a_{22})c^2, \\ a_{32} = (\sigma_{32})c - (a_{31})s, & a_{31} = (a_{32})s + (a_{31})c; \end{cases}$$

es gilt also beiläufig

$$(18) \quad \begin{cases} a_{11} + a_{22} = (a_{11}) + (a_{22}) = (a_1 + a_3) + (a_1 - a_3) \cos u_1 \cos u_2, \\ a_{22} - a_{11} = ((a_{22}) - (a_{11})) \cos 2\sigma = (a_1 - a_3) \sin u_1 \sin u_2 \cos 2\sigma. \end{cases}$$

σ ist hierin die der *ordinären Welle* entsprechende Wurzel der Gleichung (13).

In nächster Nähe der Achse A_1 ist bei Vernachlässigung von u_1^2 neben Eins

$$(19) \quad a_{11} + a_{22} = 2a_2, \quad a_{22} - a_{11} = 2R u_1 \cos 2\sigma,$$

ferner

$$(20) \quad (a_{32}) = R \sin i, \quad (a_{31}) = -R \cos i,$$

wobei

$$R = \frac{1}{2}(a_1 - a_3) \sin 2\sigma,$$

unter 2σ den Winkel zwischen A_1 und A_2 verstanden; daraus folgt sogleich

$$(21) \quad a_{32} = R \sin(i + \sigma), \quad a_{31} = -R \cos(i + \sigma)$$

und nach (12)

$$(22) \quad \begin{cases} a_1 = + \frac{Q^2 R \cos(i + \sigma)}{a_2 (1 + Q^2) + R u_1 (1 - Q^2) \cos 2\sigma}, \\ b_1 = - \frac{R \sin(i + \sigma)}{a_2 (1 + Q^2) + R u_1 (1 - Q^2) \cos 2\sigma}, \\ a_2 = \frac{R \cos(i + \sigma)}{a_2 (1 + Q^2) - R u_1 (1 - Q^2) \cos 2\sigma}, \\ b_2 = - \frac{Q^2 R \sin(i + \sigma)}{a_2 (1 + Q^2) - R u_1 (1 - Q^2) \cos 2\sigma}. \end{cases}$$

Da R nach seiner Definition klein neben a_2 ist, so wollen wir es weiterhin als von gleicher Ordnung wie u_1 ansehen, also die zweiten Glieder der Nenner als von zweiter Ordnung neben den ersten vernachlässigen.

Die Koordinaten a_h, b_h beziehen sich auf das System XY , dessen X -Achse in S liegt und dessen Koordinatenanfang Z von A_1 abweicht. Wir transformieren sie auf ein System ΞH , dessen Anfang in A_1 und dessen Ξ -Achse in $A_1 A_2$ liegt, indem wir nach (I 49) bilden

$$\begin{aligned} \xi &= a \cos(i + \sigma) - b \sin(i + \sigma) - u_1 \cos I, \\ \eta &= a \sin(i + \sigma) + b \cos(i + \sigma) - u_1 \sin I. \end{aligned}$$

Dies Achsensystem fällt für den weiter allein diskutierten Fall $\tau = 0$, $J = I$ mit dem in (3) benutzten zusammen. Auf diese Weise ergibt sich leicht:

$$(23) \quad \begin{cases} \xi_1 = \frac{R}{2 a_2} \left(1 - \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2} \cos(I + 2\sigma) \right) - u_1 \cos I, \\ \eta_1 = - \frac{R}{2 a_2} \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2} \sin(I + 2\sigma) - u_1 \sin I, \\ \xi_2 = \frac{R}{2 a_2} \left(1 + \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2} \cos(I + 2\sigma) \right) - u_1 \cos I, \\ \eta_2 = + \frac{R}{2 a_2} \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2} \sin(I + 2\sigma) - u_1 \sin I. \end{cases}$$

Hieraus folgt, wenn man kurz

$$\frac{R}{2a_2} \frac{1-Q^2}{1+Q^2} = m$$

setzt,

$$(24) \quad \left(\xi - \frac{R}{2a_2} \right)^2 + \eta^2 = m^2 + u_1^2 \pm 2m u_1 \cos 2\sigma,$$

wobei sich das obere Vorzeichen auf ξ_1, η_1 , das untere auf ξ_2, η_2 bezieht.

Ist m nur von u_1 abhängig (also Q unmerklich, oder konstant, oder eine Funktion von u_1 allein), und ist $\cos 2\sigma$ von Eins nicht merklich verschieden, so ergibt diese Formel, wenn die Wellennormale die Achse A_1 in konstantem Winkelabstand u_1 umkreist, für die Spuren der zugehörigen Energieströmungen oder Strahlen, wie früher benutzt, zwei Kreise um die Stelle $\xi = R/2a_2, \eta = 0$.

In unserem Falle ist Q , also m , und ebenso σ , von I abhängig, und die Gleichung (24) gibt daher zunächst überhaupt nicht die Kurve, auf der sich die betreffenden Spuren bewegen. Ist Q^2 und σ klein neben Eins, so kann man in ihnen durch ein Annäherungsverfahren I durch ξ und η ausdrücken, so daß (24) nur ξ, η und u_1 enthält. Man erhält dann statt der Kreisringe der konischen Refraktion etwas abweichend gestaltete. Aber dies Verfahren ist wegen der merklichen Werte, die Q und σ annehmen können, nicht sehr befriedigend, versagt insbesondere völlig in dem (nach p. 111 theoretisch interessanten) Falle, daß $u_1 < \varphi$ ist; man knüpft daher die Diskussion besser an die Formeln (23) direkt an.

6. Die Lage des einer gegebenen Wellennormale entsprechenden Strahles folgt aus den Gleichungen (23), die, wenn wir wieder die Abkürzung m benutzen und das obere Zeichen der Welle 1, das untere 2 zuordnen, die Form annehmen:

$$(25) \quad \begin{cases} \xi - \frac{R}{2a_2} = \mp m \cos(I + 2\sigma) - u_1 \cos I, \\ \eta = \mp m \sin(I + 2\sigma) - u_1 \sin I. \end{cases}$$

Hierin stehen rechts die Koordinaten der Spuren der Strahlen in bezug auf die Stelle $\xi = R/2a_2, \eta = 0$, die bei durch-

sichtigen Kristallen das Zentrum der Lichtringe der konischen Refraktion darstellt.

Halten wir einen Wert u_1 fest und lassen I von 0 bis 2π zunehmen, so durchlaufen ξ_1, η_1 und ξ_2, η_2 je eine Kurve, die Spuren der beiden Strahlenkegel, die dem Normalenkegel von der halben Öffnung u_1 um die Achse A_1 entsprechen. Die Diskussion der Formeln (25) ergibt hierüber folgendes.

Ist $u_1 > \varphi$, so verläuft nach p. 116 σ für die ordinäre oder die extraordinäre Welle stetig. Bei wachsendem u_1 nähern wir uns dem Verhalten in durchsichtigen Kristallen an, erhalten also zwei konzentrische Kreise. Mit abnehmendem u_1 tritt längs des zur η -Achse parallelen Durchmessers eine Einschnürung auf, und für $u_1 = \varphi$ haben die beiden Ringe lemniskatischen Charakter mit dem Zentrum an der Stelle des ursprünglichen Kreiscentrums.

Für noch weiter abnehmendes u_1 zerreißen die Lemniskaten im Mittelpunkt, und die parallel der ξ -Achse auseinandergehenden Teile stellen Doppelringe von dem Charakter von Epitrochoiden mit einer größeren und einer kleineren Schleife dar; ein Teil eines jeden von ihnen

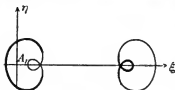


Fig. 5.

rührt von der ordinären, der andere von der extraordinären Welle her. Fig. 5 gibt eine Vorstellung von dem Verlauf für $2u_1^2 = \varphi^2$. Die den beiden Wellen zugehörigen Teile sind durch die Strichart unterschieden.

Die Theorie signalisiert hier also für hinreichend feine Strahlenkegel eine völlige Verwandlung der Erscheinung der konischen Refraktion. Eine Verifikation dieses Ergebnisses ist nur möglich bei Kristallen mit einem nicht allzu kleinen Winkel φ zwischen den optischen und den Windungsachsen; denn nur dann wird in einen Kegel von der Öffnung φ eine merkliche Lichtmenge vereinigt werden können. Der Winkel φ aber bestimmt sich nach (I 91) durch die Konstanten der Absorption und Doppelbrechung.

Bezüglich der speziellen Richtungen der Wellennormale, denen nur eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit entspricht, deren Spuren also auf $\bar{C}_1 C_1'$ liegen, muß die Theorie nach dem an

anderer Stelle¹⁾ Entwickelten möglicherweise etwas modifiziert werden; es genüge hier der bloße Hinweis darauf.

7. Wir wenden uns nunmehr zur Besprechung der gegenseitigen Lage der beiden einer einzigen Wellennormale zugehörigen Energieströmungen oder Strahlen. Die Radiusvektoren von dem Punkt $\xi = R/2 a_2$, $\eta = 0$ nach den betreffenden beiden Spuren schließen nach (25) mit der ξ -Achse die Winkel χ_1 und χ_2 ein, gegeben durch

$$(26) \quad \chi_1 = \pi + I + j_1, \quad \chi_2 = I + j_2,$$

wobei

$$(27) \quad \operatorname{tg} j = \frac{m \sin 2 \sigma}{m \cos 2 \sigma \pm u_1}$$

ist, und wiederum das obere Vorzeichen zu ξ_1, η_1 , das untere zu ξ_2, η_2 gehört. Da die Nenner dieser beiden Ausdrücke voneinander verschieden sind, so ergibt sich, daß die Spuren der beiden Strahlen, die derselben Wellennormale entsprechen, einander nicht diametral gegenüberliegen. Der Sinn der Abweichung hängt von dem Vorzeichen von m bez. von R ab, das nach der Definition sowohl positiv als negativ sein kann. Für $R > 0$ gibt Fig. 6 eine Vorstellung von den Verhältnissen unter der Annahme $u_1 > \varphi$ und bei von Kreisringen nicht allzu sehr abweichenden Formen der Lichtringe der konischen Refraktion. Dem Winkel $I = \pi/4$ entsprechen dabei die Strahlenrichtungen o_1, e_1 , und analog den Winkeln $I = \frac{3}{4}\pi, \frac{5}{4}\pi, \frac{7}{4}\pi$ die Richtungen $o_2, e_2, o_3, e_3, o_4, e_4$.

Nun liegen nach p. 113 die Schwingungsellipsen der ordinären Welle für I und der extraordinären für $I + \pi$ einander parallel; somit ergibt die Anschauung der Figur, daß bei der inneren konischen Refraktion in pleochroitischen Kristallen die Strahlen gleicher Polarisationszustände nicht auf derselben Meridianebene durch die Kegelachse liegen, sondern in den

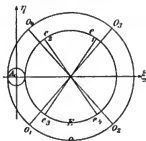


Fig. 6.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 19. p. 14. 1906.

vier Quadranten symmetrisch gegeneinander verschoben sind. In der Ebene der optischen Achsen wie in der dazu normalen ist diese Abweichung nach Symmetrie gleich Null, was mit dem Ausdruck (13) für σ übereinstimmt.

8. Im vorstehenden ist nur die Richtung, nicht aber die Intensität der Energieströmung in Betracht gezogen worden. Über die letztere erhält man durch Beachtung des p. 112

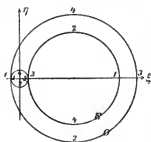


Fig. 7.

über die Absorptions- und Polarisationsverhältnisse in der Umgebung einer optischen Achse Gesagten leicht Aufschluß, wenn man nur hinzunimmt, wie die einer gegebenen Wellennormale entsprechenden Strahlen liegen; bei letzterer Frage können jetzt die oben entwickelten Einflüsse des Pleochroismus ignoriert werden.

Wir dürfen demgemäß annehmen, daß bei Umkreisung der

Achse A_1 durch die Wellennormale den Positionen 1, 2, 3, 4 die mit eben diesen Zahlen bezeichneten Positionen auf dem O- und dem E-Kreise für den ordinären und den extraordinären Strahl entsprechen. Liegt die Wellennormale in der Position 1, so sind die beiden Absorptionen maximal verschieden, wir wollen annehmen, die e -Welle erleide die stärkere Absorption; in der Position 3 findet das Entgegengesetzte statt, in 2 und 4 sind die Absorptionen gleich. Demgemäß müssen bei einfallendem natürlichen Licht beide Lichtringe in Stellen desselben Radius merklich gleiche Intensität haben, und zwar in 1 und 3 extreme Werte, — bei der ohigen Annahme minimale auf der rechten Seite.

Bei einfallendem polarisiertem Licht kommen außer den Absorptions- auch die Polarisationsverhältnisse in Betracht. Den Positionen 1 und 3 der Wellennormale entsprechen lineäre Polarisierungen, denen 2 und 4 maximal gerundete elliptische Polarisierungen, und zwar gehören jeder Stelle zwei gleichsinnig rotierende Wellen zu, während die Umlaufrichtungen für beide Stellen einander entgegengesetzt sind. Hieraus folgt, daß auf dem zur ξ -Achse normalen Durchmesser die Lichtringe

in benachbarten Stellen 2 und 4 elliptische Schwingungen mit entgegengesetztem Rotationssinn enthalten müssen.

Die Zusammenfassung dieser letzteren Resultate mit dem p. 121 Ausgeführten ergibt nun leicht, daß die Theorie für die sogenannte innere konische Refraktion folgende zwei neue Eigenschaften signalisiert, die bei pleochroitischen Kristallen abweichend von den gewöhnlichen sich einstellen müssen. Bei einfallendem *linear* polarisierten Licht müssen im allgemeinen Stellen der Lichtringe verdunkelt werden, die nicht auf demselben Radius liegen, sondern im Sinne der Fig. 6 gegeneinander verschoben sind; bei einfallendem *zirkularpolarisierten* Licht müssen je nach dem Rotationssinn desselben entweder die Stellen 2 oder die Stellen 4 in den beiden Lichtringen geschwächte Intensität zeigen.

II. Beobachtung.

9. Was die Beobachtung der von der Theorie signalisierten Erscheinungen angeht, so bereitet ihr, wie schon hervorgehoben, die Seltenheit von Kristallen mit zugleich starker Doppelbrechung und starkem Pleochroismus bei doch nicht zu starker absoluter Absorption große Schwierigkeiten. Die für andere Zwecke so äußerst wertvollen Andalusite und Epidote versagen hier beide. Von ersteren erhielt ich von Dr. Steeg und Reuter in Kirdorf leihweise ein prachtvolles ca. 5 mm dickes Präparat, das alle die früher behandelten Erscheinungen in unvergleichlicher Schönheit zeigte; aber bei der so schwachen Doppelbrechung waren die Details der inneren konischen Refraktion nicht erkennbar. Von letzteren standen mir nur Varietäten zur Verfügung, die zu stark absorbieren, um in Dicken, wie sie zur Beobachtung der konischen Refraktion nötig sind, anwendbar zu sein. Daneben stört bei Epidot die beträchtliche Dispersion der optischen Achsen.

Eine gute Aussicht bot Diopsid, an dem Haidinger¹⁾ sowohl den Pleochroismus, als die konische Refraktion beobachtet hat. Insbesondere schien *ein* von Haidinger benutzter und beschriebener Kristall nach Dimensionen und optischen Eigenschaften vortrefflich gewesen zu sein.

1) M. W. Haidinger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 12. p. 1074. 1854; 16. p. 113. 1855.

Ich wandte mich an Prof. Tschermak in Wien mit der Anfrage, ob er vielleicht wüßte, wo jener (offenbar kostbare) Kristall geblieben wäre; die von dem Genannten freundlichst eingeleitete Nachforschung ergab nun, daß das Stück nach Haidingers Tode durch einen glücklichen Zufall an das K. K. Mineralogische Institut gelangt war, und Prof. Tschermak hat die Güte gehabt, mir dasselbe zur Benutzung zu überlassen.

Völlig entspricht dasselbe nun freilich auch nicht dem Zwecke, den ich verfolgte. Zwar sind seine Dimensionen sehr stattlich, und ist der Pleochroismus wenigstens in einigen Partien so stark, daß die Brewsterschen Büschel (die hier grün auf gelblichem Grunde erscheinen) deutlich sichtbar sind; aber der Kristall zeigt zahlreiche Zwillingsflächen und Störungen, so daß *im allgemeinen* ein sauberes Bild der sogenannten inneren konischen Refraktion nicht zustande kommt. Auch durfte natürlich der wertvolle Kristall bis auf ein Nachpolieren der von Haidinger (sehr roh) angeschliffenen Flächen nicht bearbeitet werden.

Das Stück war durch sechs Flächen zu einem rechtwinkligen Parallelepipèd umgestaltet; das eine dieser Flächenpaare stand normal zu den den Zwillingen gemeinsamen Kristallflächen (100) und (010), normal zu demselben besaß das Präparat eine Ausdehnung von 17,6 mm. Die eine optische Achse schließt mit der Normale auf dem genannten Flächenpaar einen Winkel von ca. $8^{\circ}30'$ ein, der Öffnungswinkel der inneren konischen Refraktion beträgt ca. $52'$, die geometrischen Bedingungen wären also der Beobachtung an sich recht günstig.

Ich wandte, wie früher, als Lichtquelle einen Nernstfaden an, dessen Strahlen auf die kleine kreisrunde Öffnung eines Kollimators fielen, und beobachtete mit einem Mikroskop von ca. 12 cm Fokalabstand und 20 facher Vergrößerung. Ein Stanniolblatt mit wohl über hundert feinen Nadelstichen wurde auf die dem Kollimator zugewandte Seite des Kristalles gebracht, jede Öffnung auf das gelieferte Bild untersucht und das Blatt wiederholt durch andere Blätter vertauscht. Einige Male glückte es dabei, in einem deutlich pleochroitischen Bereich die bekannte Ringerscheinung mit dem Poggendorfschen dunkeln Kreis sauber zu erhalten und mit den Forderungen der Theorie zu vergleichen.

Was auf den ersten Blick auffiel, war die mit der Theorie übereinstimmende Verteilung der Intensitäten auf den beiden Ringen, die auf *denselben* Radien maximale bez. minimale Werte annahmen. Die Unterschiede der extremen Werte waren in verschiedenen Teilen des Kristalles merklich verschieden; in den günstigsten Fällen mochten sie sich wie 1:2 verhalten.

Bei dem immerhin sehr schwachen Pleochroismus des Diopsids war natürlich keinerlei Aussicht auf Wahrnehmung der absonderlichen Deformation der Lichtringe, wie sie nach 6. für Wellen zu erwarten ist, deren $u_1 < \varphi$ ist; φ ist hier so klein, daß innerhalb eines Kegels von dieser Halböffnung eine merkliche Lichtmenge nicht zu konzentrieren möglich ist. Die Lichtringe erschienen daher angenähert kreisförmig, waren nur durch den (nach dem Obigen nötigen) schiefen Einfall des benutzten Lichtes etwas deformiert. *Andeutungen* einer Wirkung in dem Sinne von Fig. 5 glaube ich erhalten zu haben, doch verzichte ich wegen der Unsicherheit der Erklärung auf deren Beschreibung.

Recht befriedigend gelang dagegen der Nachweis der am Ende von 7. abgeleiteten Erscheinungen. Bei einfallendem zirkularpolarisierten Lichte waren gemäß dem zu Fig. 6 Gesagten je nach der Rotationsrichtung entweder die Stellen 2 oder die Stellen 4 auf dem *O*- und *E*-Kreise verdunkelt. Bei einfallendem lineärpolarisierten Lichte lagen die dunkeln Stellen in beiden Ringen im allgemeinen nicht auf demselben Radius, sondern waren im Sinne der Theorie gegeneinander verschoben. Dies trat besonders deutlich hervor, wenn man die Polarisationssebene von der Lage normal zur ξ -Achse (d. h. zur Ebene der optischen Achsen) in dem einen oder dem anderen Sinne drehte. Bei der Ausgangsposition lagen beide dunkle Stellen in der hellsten, in Fig. 6 *links* liegenden Partie der Ringe auf der ξ -Achse; bei der Drehung schritt die dunkle Stelle auf dem inneren Ringe schneller vorwärts, als die auf dem äußeren, und infolge hiervon entstand wieder jenes in einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebene Bild einer unregelmäßigen

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 18. p. 677. 1905.

Spirale, deren Windungssinn hier nur gemäß der Theorie zu beiden Seiten der Ausgangslage entgegengesetzt war.

Die analoge Erscheinung war in dem dunkleren Teil der Ringe, bei einer Drehung der Polarisationssebene des Nicols aus der Lage parallel $A_1 A_2$ wegen der geringeren Lichtintensität weniger gut wahrzunehmen. Indessen dürfte schon das oben Gesagte eine befriedigende Bestätigung der Aussagen der Theorie enthalten.

Göttingen, Februar 1906.

(Eingegangen 10. März 1906.)

8. *Heliumröhren mit elektrolytisch eingeführtem Natrium und Kalium; von E. Dorn.*

Hr. Gehrcke fand¹⁾ die ihm zur Verfügung stehenden Heliumröhren²⁾ als Indikatoren für elektrische Wellen weniger empfindlich, als eine Warburgröhre (Stickstofffüllung mit elektrolytisch eingeführtem Natrium).

Auf Grund dieser Mitteilung wurden im hiesigen Institut fünf Heliumröhren mit elektrolytisch eingeführtem Natrium versehen und Hrn. Gehrcke zur Prüfung übersandt. Er stellte einen Blondlotschen Erreger in der Ausführung nach Drude so ein, daß seine *beste* Warburgröhre gerade noch leuchtete; dann sprachen auch sämtliche He-Na-Röhren an, falls der Na-Belag zwischen die Paralleldrähte gebracht wurde. Die He-Röhren ohne Na erforderten eine größere elektrische Energie; wenn aber eine He-Röhre mit oder ohne Na überhaupt erst ansprach, so war das Licht viel heller als bei den Stickstoffröhren. Hr. Gehrcke bezeichnet das Arbeiten mit den He-Röhren, in Übereinstimmung mit meinen Angaben, als sehr angenehm.

Durch das Entgegenkommen der Reichsanstalt wurde mir eine Wiederholung der Vergleichung in Halle ermöglicht. Ich fand an einer Resonanzspule nach Drude³⁾ vier meiner He-Na-Röhren der übersendeten Warburgröhre gleichwertig, die fünfte ihr etwas überlegen.

Hr. Gehrcke sprach die Vermutung aus, es möchten Röhren mit Na-K- oder K-Beschlag die besten sein; ich ließ daher durch Hrn. Rücker He-Röhren aus böhmischem Kaliglas und Gehlberger Glas mit *Kaliumamalgam* (sonst nach der Vorschrift von Hrn. Warburg⁴⁾) behandeln.

1) E. Gehrcke, Elektrotechn. Zeitschr. 26. p. 698. 1905.

2) E. Dorn, Ann. d. Phys. 16. p. 784. 1905.

3) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 293. 1902.

4) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

Von dem schwer verarbeitbaren Kaliglas wurde in der Folge abgesehen, da die Empfindlichkeit nicht größer war, als bei Gehlberger Glas; übrigens scheint auch bei *diesem* durch den elektrolytischen Prozeß wenigstens etwas Kalium hineinzugelangen, da das gelbe Na-Licht während der Füllung weniger intensiv war, als bei Verwendung von Natriumamalgam.

Die bisher erwähnten Röhren hatten die Form 4 meiner ersten Mitteilung¹⁾ (Zylinder mit 1 Elektrode, etwa 20 cm lang, 1,1 cm Durchmesser); Hr. Glastechniker Goetze in Leipzig²⁾ hat dann auf Grund der hier gewonnenen Erfahrungen außer Röhren obiger Gestalt noch andere gefertigt, jedoch zeigte sich die Form 4 im allgemeinen am verwendbarsten. Hierbei wurde auch der Versuch gemacht, das K zunächst in einen *Ansatz* einzuführen, die Röhre von der Pumpe und dann den *Ansatz* abzuschmelzen, indessen waren diese Röhren minderwertig.

Von den mehrfachen Versuchsreihen über die *Empfindlichkeit* mag nur *eine* hier Platz finden. Die von einem Holzstativ getragenen Röhren wurden in vertikaler Lage von oben einer Drndeschen Resonanzspule³⁾ („675“) mit dem elektrodenlosen (die Warburgröhre mit dem dicken) Ende genähert. Die zweite Zeile gibt den Druck in der Röhre, die dritte in Millimetern den Abstand, für welchen im ganz verdunkelten Zimmer eben noch Leuchten eintrat.

Warburg-R.	HeNa (1)	HeNa (2)	HeNa	HeK	HeK (1)
—	5	5	3	5	3 mm
65	60	65	78	64	72 mm
HeK (2)	HeK	HeK	HeK	He ⁴⁾	He ⁴⁾
3	2	1	$\frac{1}{2}$	5	3 mm
96	70	82	120	44	38 mm

Brannte ein Schnittbrenner in etwa 1 m Abstand von der Röhre, so mußte die Warburgröhre auf 30—40 mm genähert werden, während die He-Röhren (außer der mit $\frac{1}{3}$ mm Druck) nur wenig einbüßten.

1) l. c. p. 785.

2) Die Röhren können von Hrn. Goetze in Leipzig bezogen werden.

3) P. Drude, l. c.

4) Ohne Na oder K.

Übrigens wechselt die Verwendbarkeit der Röhren mit den Versuchszwecken, die — auch schwer herzustellenden — Röhren von $\frac{1}{2}$ mm Druck sind weniger hell und weißlich.

Ein lichtstarker *Spektralapparat* von Steinheil zeigte bei den meisten He-Röhren mit Na und K nur die He-Linien, bei zweien außerdem noch einige schwache Linien im Blau, die wohl dem Argon angehören, die diffuse Helligkeit im Grün, welche ohne Alkalimetall auftrat¹⁾, war verschwunden.

Die He-Röhren mit Na und K gestatten nun eine vielfache *Verwendung* für *Demonstrations-* und *Meßzwecke*.

An eine Seibtsche *Empfängerspule* gehalten leuchtete die Röhre (HeNa 3 mm) noch in 2,4 m Abstand bei Erregung durch eine *gleiche* Primärspule; war diese mit mehr Windungen versehen, nur auf 1,1 m. Eine etwa 2 m lange Seibtsche Spule erregte dieselbe Röhre noch in 2,6 m Entfernung.

Ein Hertzscher *Oszillator* (Platten 40×40 cm, Drähte 5 mm dick, je 18 cm lang, Funken unter Petroleum) wurde mit einem Induktorium mäßiger Größe auf dem Experimentiertisch betrieben.

Der *Resonator* hatte 67 cm Durchmesser; die Enden des etwa 3 mm starken Drahtes standen um etwa 5 cm voneinander ab.

Wurde der Resonator vertikal, die Öffnung nach oben, aufgestellt und eine Röhre (z. B. HeK 3 mm (2)) an die Drahtenden gelegt, so konnte das Leuchten noch beobachtet werden, wenn der Resonator auf den obersten Tisch des stark ansteigenden Hörsaals in 9,2 m Entfernung gesetzt wurde.

Auf dem vierten Tisch (4,2 m) war das Leuchten stark genug, um von allen (156) Plätzen des verdunkelten Hörsaals deutlich wahrgenommen zu werden. Machte man aber die Drähte des Oszillators 30 oder 10 cm lang, so trat unter gleichen Bedingungen gar kein Leuchten auf.

Zur Vorführung der Hertzschen *Spiegelversuche* über Strahlen elektrischer Kraft wird man als Indikator die Frittröhre oder nach Boltzmann Elektroskop und Zambonisäule wählen. Indessen sei erwähnt, daß die Spiegelversuche auch mit *geeignet ausgewählten* He-K-Röhren gelingen. Von den Zylinder-

1) E. Dorn, Ann. d. Phys. 16. p. 788. 1905.

röhren der Form 4 bewährte sich *hier* die Kaliglasröhre; noch besser war eine kleine 5 cm lange Röhre mit zwei Elektroden, welche an einen durch die Rückwand des Spiegels von *einer* Hälfte des Empfängers aus durchgeführten Draht angehängt wurde, während die andere Hälfte isoliert blieb. Bei 4 m Abstand der Brennlinsen der Spiegel konnte das Leuchten im ganzen (verdunkelten) Hörsaal wahrgenommen werden, falls die Funkenstrecke des Gebers unter Petroleum lag.

Wurden die Elektroden des Röhrchens mit *beiden* Hälften des Empfängers verbunden, so erhielt man weniger Licht.

Die He-Röhren mit Na und K¹⁾ eignen sich vorzüglich für die *Versuche mit stehenden elektrischen Wellen nach Hertz*, und zwar bereits bei mäßigen Dimensionen der reflektierenden Fläche, der Oszillatoren und Resonatoren.

Die auf einem Holzgestell montierte Zinktafel maß 2 m im Quadrat; die Oszillatoren 12 × 12 bez. 20 × 20 cm, sie waren mit ausziehbaren Drähten versehen; die Resonatoren waren Drähte von etwa 3 mm Durchmesser und 55, 60, 65, 70, 80, 90 cm Länge nach einem Kreisumfang derart gebogen, daß eine Strecke von 3—4 cm offen blieb. Die Oszillatoren ließ ich doppelt anfertigen, für vertikale und horizontale Aufstellung; in beiden Fällen konnte die Funkenstrecke in Petroleum gelegt werden.

Die drei kleineren Resonatoren passen zu den kleinen Oszillatoren, deren Drähte auf die Länge von bez. 4, 6, 7 cm etwa jederseits ausgezogen werden; ebenso die drei größeren Resonatoren zu den größeren Oszillatoren mit ungefähr 6, 7, 8 cm Drahtlänge.

Die Oszillatoren werden vorteilhaft nicht mit einem Induktorium, sondern, nach Vorgang von Hrn. Drude, mit einem nicht zu kleinen Teslatransformator gespeist, zu dessen Betrieb ich in der Regel eine 40-plattige Influenzmaschine benutzte.

Erfolgten die elektrischen Schwingungen im Oszillator horizontal, so stellte ich den Resonator vertikal mit der Lücke nach oben; die von einem Holzstativ getragene He-Röhre berührte beide Enden des Resonatordrahtes.

1) Röhren *ohne* Na oder K genügten für die nachstehend beschriebenen Versuche nicht.

Handelt es sich um die *Demonstration* der stehenden Wellen für einen *großen* Zuhörerkreis, so verwendet man am besten einen Resonator von 80 oder 90 cm Gesamtlänge und eine Röhre mit nicht zu niedrigem Druck, also 3 oder 5 mm. Die Zinkwand mag etwa 4 m vom Geber entfernt sein.

Ich habe so mehrfach das Vorhandensein von 2—3 Knoten für alle Plätze des großen Hörsaals sichtbar gemacht, einmal sogar während ein Schnittbrenner brannte.

Für *Messungen* arbeitet man zweckmäßiger mit den *kleineren* Zusammenstellungen und Röhren von 1—2 mm Druck. Anfänglich setzte ich den Resonator und das Stativ mit der Röhre auf ein schmales Brett von 107 cm Länge und verschob dieses auf einer Reihe hintereinandergestellter Tische; später lagerte ich ein Brett von doppelter Länge nahe an seinen Enden auf zwei langen, von Böcken getragenen Schienen, so daß der Raum zwischen Oszillator und Reflexionsschirm wesentlich frei blieb. Der Oszillator stand meist in einer weiten Türöffnung zwischen zwei Zimmern von $6,0 \times 5,2$ und $7,6 \times 6,4$ m; der Resonator und der Schirm in dem letzteren, aus dem ich übrigens einen störenden Gasarm entfernen ließ.

Sehr wesentlich war die durch die letztgenannte Maßnahme und Verwendung des langen Brettes erzielte Verbesserung indessen nicht, insbesondere blieb die schon von Hertz wahrgenommene Reflexion an dem Körper des Beobachters merklich.

Die Ablesungen fallen am genauesten aus, wenn man für den zu beobachtenden Knoten die Funkenstrecke so einreguliert, daß die Röhre auf einer Strecke von 5—10 cm dunkel bleibt, und dann von beiden Seiten her auf das eben eintretende Verschwinden des Lichtes einstellt. Die nacheinander im ganz verdunkelten Zimmer vorgenommenen Einstellungen unterschieden sich nur um wenige Millimeter.

Wenn der Resonator *überhaupt* genügend ansprach, übte eine Änderung der Drahtlänge am Oszillator keinen merklichen Einfluß auf die Lage der Knotenpunkte aus.

In dem folgenden Täfelchen bedeutet l die Länge des Resonatordrahtes in Zentimetern, ZK_1 den Abstand des ersten Knotens vom Zinkschirm, ΔK das Mittel der Abstände der Knotenpunkte (also die Länge der stehenden Welle), meist aus

drei Knotenpunkten, bei $l = 90$ nur aus 2 berechnet, M das entsprechende, unter Hinzunahme von ZK_1 gebildete Mittel (also ein Knotenpunkt in der Schirmebene angenommen).¹⁾

Die Zahl neben l gibt an, wieviel Beobachtungsreihen zur Berechnung verwertet sind.

l	55 (1)	60 (4)	65 (3)	70 (3)	80 (3)	90 (7)
ZK_1	60,2	$66,2 \pm 1,1$	$70,4 \pm 1,8$	$73,3 \pm 1,1$	$91,6 \pm 1,8$	$106,7 \pm 1,1$
ΔK	57,5	$65,4 \pm 1,5$	$72,3 \pm 1,7$	$80,2 \pm 0,8$	$89,6 \pm 0,8$	$103,3 \pm 2,5$
M	58,3	$65,8 \pm 0,6$	$72,2 \pm 0,6$	$77,9 \pm 0,8$	$90,3 \pm 0,9$	$105,0 \pm 1,7$
M/l	1,06	1,10	1,12	1,11	1,13	1,17

Hr. Drude²⁾ gibt den Quotienten Wellenlänge (Drahtlänge für nahezu geschlossene Kreise von dünnem Draht) zu 1,065 an.

Abgesehen von dem ersten etwas unsicheren Wert ist M/l einige Prozent größer, und zwar mit wachsender Resonatorlänge steigend.

Sarasin und de la Rive³⁾ finden mit großen Hilfsmitteln (Zinkwand mit 16×8 m) in den von ihnen als normal betrachteten Fällen die stehende Welle gleich dem vierfachen Durchmesser des nahe geschlossenen Resonatorkreises, also den Quotienten $= 4/\pi = 1,27$, d. h. noch größer als ich.

Ob das Anwachsen von M/l nur durch unzureichende Versuchsanordnung — insbesondere zu kleine Abmessungen des Zinkschirms — bedingt ist, läßt sich einstweilen nicht entscheiden, wird aber nach den Versuchen von Sarasin und de la Rive wahrscheinlich.

Versuche mit stehenden Wellen nach Hertz sind gegenwärtig im hiesigen Institut eine häufig behandelte Übungsaufgabe, an der sich bequem 6—8 Praktikanten zugleich beteiligen können.

Halle, 15. März 1906.

1) Die Berechtigung hierzu geht aus der nahen Übereinstimmung von ZK_1 und ΔK hervor.

2) l. c. p. 331.

3) Sarasin u. de la Rive, Arch. des scienc. phys. et nat. (3) 23. p. 113. 1890.

(Eingegangen 15. März 1906.)

9. *Spektralanalytische Studien*; ¹⁾ von C. Fredenhagen.

Inhalt: I. Diskussion der bisherigen Versuche und Ansichten über die Ursache der Flammenspektren p. 133. — II. Experimentelles p. 142. 1. Flammenspektren p. 143. A. Die Emissionsspektren in der trockenen Kohlenoxydflamme p. 143. B. Die Emissionsspektren in der Chlorwasserstoffflamme: a) Die Alkalimetalle p. 144. b) Die Erdalkalimetalle p. 146. c) Thallium p. 147. d) Kupfer und andere Schwermetalle p. 148. C. Vergleich der Spektren der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme p. 149. D. Über die Leitfähigkeiten der Gase der trockenen Kohlenoxyd-, der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme p. 150. E. Einige Bemerkungen über andere Flammen p. 152. 2. Einige Versuche über Absorptionsspektren p. 153. 3. Spektren durch elektrische Erregung: a) Bei elektrolytischer Stromleitung p. 154. b) Bei metallischer Stromleitung p. 157. — III. Thermodynamisches p. 160. — Zusammenfassung p. 171.

I.

Diskussion der bisherigen Versuche und Ansichten über die Ursache der Flammenspektren.

Schon seit Beginn des 19. Jahrhunderts wußte man, daß gewisse Substanzen die Eigenschaft haben, in dem Spektrum einer Flamme, in die sie gebracht werden, gewisse Linien hervortreten zu lassen. Aber erst im Jahre 1860 gelang es Kirchhoff und Bunsen, den Entdeckern und Begründern der Spektralanalyse, auf Grund einer umfangreichen und systematischen Arbeit bestimmte Ansichten über die Entstehung dieser Spektrallinien zu entwickeln. Der Plan ihrer Untersuchung ging dahin, die Spektrallinien festzustellen, die die verschiedensten Verbindungen der Alkalimetalle K, Na und Li (Rb und Cs wurden erst infolge dieser Untersuchung bald hierauf von Bunsen entdeckt) und der Erdalkalimetalle Ca, Ba und Sr in den Luft- bez. Sauerstoffflammen von Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Leuchtgas, Kohlenoxyd und Wasserstoff hervorriefen. Über das Ergebnis dieser umfassenden und zeitraubenden Arbeit berichten Kirchhoff und Bunsen in einer gemeinsamen Ab-

1) Von der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig genehmigte Habilitationsschrift.

handlung, „daß die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren keinen Einfluß auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spektrallinien ausübt“¹⁾ Dieser Befund aber konnte nach ihrer Ansicht nur in der Weise erklärt werden, „daß die verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen bleiben, sondern zerfallen, und daß es somit immer *die Dämpfe der freien Metalle sind, welche die Linien desselben erzeugen*“¹⁾

In den Jahren 1862 und 1864 erschienen alsdann zwei Arbeiten von Alexander Mitscherlich²⁾, in denen dieser den Nachweis führte, daß alle Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle besondere, die Chlorverbindungen der Alkalimetalle dagegen überhaupt keine Spektren geben, wenn man diese Verbindungen in Flammen bringt, in denen sie sich unzersetzt verflüchtigen können. Mitscherlich erweitert daher die Ansicht von Kirchhoff und Bunsen dahin, daß *nicht nur die Metalle selbst, sondern auch ihre Verbindungen bestimmte für sie charakteristische Spektren erzeugen können*.

Da diese Arbeiten Mitscherlichs teilweise ziemlich unbekannt geblieben sind, so mag zunächst, um die Zuverlässigkeit seiner experimentellen Resultate außer Frage zu stellen, bemerkt werden, daß die für die obigen Folgerungen entscheidenden Versuche n. a. von M. E. Diacon³⁾, J. N. Lockyer⁴⁾, M. Lecoq de Boisbaudran⁵⁾ und A. Gouy⁶⁾ bestätigt wurden, und daß Versuche, die ich teilweise unter noch reineren Versuchsbedingungen unternommen habe, ebenfalls in allem Wesentlichen eine Bestätigung der Mitscherlichschen Beobachtungen ergaben.

Das prinzipielle Moment, dem Mitscherlich seine neuen Resultate verdankte, lag darin, daß er sich von den Sauerstoff-

1) Kirchhoff u. Bunsen, Pogg. Ann. 60. p. 161. 1860; Bunsen, Ges. Abh. 3. p. 232.

2) Mitscherlich, Pogg. Ann. 116. p. 499. 1862 und 121. p. 459. 1864.

3) M. E. Diacon, Compt. rend. 56. p. 653. 1863 und Ann. de Ch. Phys. IV. 6. p. 1. 1865.

4) J. N. Lockyer, Phil. Trans. 163. p. 639. 1873.

5) M. Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris 1874.

6) A. Gouy, Compt. rend. 85. p. 439. 1877.

flammen, die Kirchhoff und Bunsen ausschließlich verwandt hatten, soweit als möglich frei zu machen suchte. Am reinsten gelang ihm dies, indem er die Flamme, welche Chlor und Wasserstoff bei ihrer Vereinigung geben, zur Erzeugung der Spektren verwandte. Den Anlaß zu seinen Versuchen gab die spektralanalytische Untersuchung einer barythaltigen Substanz, die außerdem Chlorammonium in größeren Mengen enthielt. Er beobachtete hierbei „zwei helle grüne Linien, die bei Abwesenheit von allen anderen Linien auf ein neues Metall hinzudeuten schienen. Nähere Untersuchungen ergaben, daß, wenn man eine Auflösung von Chlorbaryum mit Salmiak spektralanalytisch untersucht, man diese beiden Linien zuweilen ganz allein, oft in Gemeinschaft mit den anderen Baryumlinien beobachtet“.¹⁾ Mitscherlich erklärte diesen Versuch in der Weise, daß sich durch die Anwesenheit genügend großer Chlormengen in der Flamme Chlorbaryum bilde, und daß dieses das Auftreten der beiden neuen Linien verursache. In analoger Weise erhielt Mitscherlich auch neue charakteristische Spektren der Chlorverbindungen von Ca und Sr und besonders auch von Cu, und als er das Chlorammonium durch Brom-, Jod- oder Fluorammonium ersetzte, oder freies Brom oder Jod in die Bunsenflamme brachte, konnte er zeigen, daß auch die Brom-, Jod- und Fluorverbindungen der oben genannten Elemente besondere zum Teil äußerst charakteristische Spektren liefern. Die Alkalimetalle K, Na und Li gaben dagegen in der Chlorknallgasflamme überhaupt kein Spektrum, was Mitscherlich dahin deutet, daß die sich in dieser Flamme bildenden Chlorverbindungen dieser Elemente kein Spektrum zu geben vermögen.

Nachdem durch diese Versuche bewiesen war, daß unter Umständen auch Verbindungen der Metalle besondere Spektren zu liefern vermögen, war es möglich, daß die von Kirchhoff und Bunsen beobachteten Spektren keine Metall-, sondern Oxydspektren seien. Denn da die von ihnen verwandten Flammen alle in Luft bez. Sauerstoff brennen, so müssen Metalle von so großer Affinität zum Sauerstoff, wie sie gerade die Alkali- und Erdalkalimetalle besitzen, in ihnen wenigstens teilweise Sauerstoffverbindungen bilden. Mitscher-

1) L. c. p. 499. 1862.



lich sucht diese Frage durch folgende Versuche experimentell zu entscheiden. „In einem Porzellanrohr, das von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, befand sich Natron. Das Rohr wurde in einem Zugofen bis zur Rotglut erhitzt, und sowohl die Dämpfe selbst, als auch das hindurchgehende Licht spektralanalytisch untersucht. Weder die helle noch die dunkle Natriumlinie waren sichtbar. Kohlensaures Natron, auf dieselbe Weise untersucht, zeigte ebenfalls keine Natriumlinie. In einer anderen Porzellanröhre, deren Enden durch eingegipste Glasplatten verschlossen waren, befand sich so vor der Oxydation geschützt eine größere Quantität Natrium. Bei schwacher Rotglut zeigte sich die Natriumlinie sehr klar und deutlich, und zwar bei durchfallendem Lichte vollständig schwarz, bei Beobachtung der glühenden Dämpfe ziemlich hell.“¹⁾ Mitscherlich schließt hieraus, „daß in den Flammen, die durch Natriumverbindungen erzeugt werden, das Natriummetall als solches die Linie hervorbringt“; und da nun „Natrium fast die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff hat“, so folgert er weiter, „daß alle Spektren, die aus Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spektren der Metalle selbst sind“. Ein Versuch, experimentell nachzuweisen, daß Natriumhydroxyd in einer rotglühenden Porzellanröhre durch Wasserstoff reduziert wird, mißlingt allerdings, was Mitscherlich jedoch darauf schiebt, daß diese Reduktion erst bei höherer Temperatur stattfindet.

Bevor wir zu einer Kritik dieser Versuche und ihrer Deutung übergehen, mag bemerkt werden, daß die Mitscherlichschen Arbeiten noch vor Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes liegen, und daß wir uns daher nicht wundern dürfen, wenn uns die konsequente Anwendung dieses Gesetzes teilweise zu anderen Resultaten gelangen läßt, wie sie Mitscherlich seinerzeit ziehen konnte. Was die zuletzt geschilderten Versuche anbetrifft, so haben auch diese durch die verschiedensten Forscher ihre vollkommene Bestätigung gefunden. Besonders der Versuch, daß metallisches Natrium, das in einer reduzierenden Atmosphäre bis zur Rotglut erhitzt wird, stets die beiden gelben Natriumlinien gibt, ist vielfach und stets mit dem gleichen Resultate wiederholt worden. Es sei hier nur auf die

1) L. c. p. 505. 1862.

Arbeiten von J. N. Lockyer¹⁾, E. Pringsheim²⁾, R. W. Wood und J. H. Moore³⁾ und besonders auf eine Arbeit von J. Evershed⁴⁾ verwiesen, in der dieser Versuch mit außerordentlicher Sorgfalt durchgeführt ist. Abgesehen von Pringsheim, der die sofort zu begründende Ansicht vertritt, daß dieser Versuch die Möglichkeit, daß die Alkaliliniien Oxydlinien seien, durchaus nicht ausschließt, und von Wood und Moore, die in ihrer zu anderen Zwecken angestellten Arbeit zu dieser Frage überhaupt keine Stellung nehmen, deuten alle diese Forscher ihren Versuch in gleicher Weise mit Mitscherlich, daß nämlich der glühende Natriumdampf selbst die Ausstrahlung der *D*-Linien verursache.

Es fragt sich nun, ob durch diese Versuche wirklich eindeutig bewiesen ist, daß nur der glühende Natriumdampf selbst, nicht aber eintretende Oxydbildung die Ursache der Emission der gelben Natriumlinien sein kann. Alsdann müßte bei diesen Versuchen der Sauerstoff so vollständig ausgeschlossen sein, daß die noch vorhandenen Spuren — ein absolut vollständiger Ausschluß ist natürlich nicht möglich — nicht hinreichen würden, die Natriumlinien sichtbar zu machen. Wir können nun ungefähr schätzen, wie groß die Sauerstoffkonzentration sein müßte, bei der die *D*-Linien sichtbar werden müßten, wenn etwa doch Oxydbildung die Ursache dieser Linien wäre. Nach Kirchhoff und Bunsen⁵⁾ vermag Natrium noch in einer Konzentration von nur $\frac{1}{10000}$ mg im Liter in einer Bunsenflamme deutlich die *D*-Linien hervorzurufen. Da wir nun die Konzentration des Sauerstoffs in einer Bunsenflamme ungefähr der Dampfkonzentration des metallischen Natriums bei hoher Rotglut gleichsetzen können, so würden in einem Rohr, in dem metallisches Natrium auf helle Rotglut erhitzt ist, stets die Natriumlinien sichtbar werden müssen, sobald gleichzeitig Sauerstoff in einer Konzentration von nur $\frac{1}{200000}$ mg im Liter vorhanden wäre, was einem Sauerstoffdruck von etwa $2,6 \times 10^{-5}$ mm Quecksilber entspräche. Sauerstoff von solcher

1) J. N. Lockyer, Phil. Trans. 163. p. 253. 1873 und Proc. Roy. Soc. 22. p. 371. 1874.

2) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 428. 1892 u. 49. p. 347. 1893.

3) R. W. Wood u. J. H. Moore, Phys. Zeitschr. 4. p. 701. 1903.

4) J. Evershed, Phil. Mag. 39. p. 460. 1895.

5) Vgl. Kirchhoff u. Bunsen, Ges. Abb. 3. p. 285.

Konzentration auszuschließen, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur wohl nur mit außerordentlicher Vorsicht und bei Temperaturen oberhalb der Rotglut wohl überhaupt nicht mit Sicherheit durchführbar. Rohre aus Porzellan oder Glas sind bei diesen Temperaturen schon aus dem Grunde unverwendbar, weil die Alkalimetalle die Silikate alsdann unter Abscheidung von metallischem Silicium reduzieren.¹⁾ Metallrohre sind aber andererseits nicht zu verwenden, weil sie bei höheren Temperaturen durchlässig werden.²⁾

Diese Darlegungen zeigen, daß entgegen der Ansicht Mitscherlichs die Möglichkeit, daß die Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle durch Oxydationsvorgänge verursacht werden, durch den Ausfall seiner Versuche durchaus nicht widerlegt ist, und wir werden weiter unten darlegen, daß ein anderer Versuch Mitscherlichs, nämlich der mit Verwendung der Chlorwasserstoffflamme gerade diese Möglichkeit als eine äußerst wahrscheinliche erscheinen läßt.

1) Wie stark diese Reduktion bei höheren Temperaturen ist, zeigt folgender Versuch: Ein Stückchen metallisches Kalium befindet sich etwa 10 cm von der Einströmungsöffnung einer etwa 35 cm langen Glasröhre, durch die ein Wasserstoffstrom fließt, und die durch Bunsenbrenner auf eine Länge von etwa 20 cm erhitzt werden kann. Bei Temperaturen noch unterhalb der Rotglut gibt der an einer Spitze entzündete Wasserstoff deutlich die Kaliumlinien. Bei höheren Temperaturen des Rohres aber wird das Kaliumspektrum mehr und mehr durch das kontinuierliche Spektrum verbrennenden Siliciumwasserstoffs verdeckt, wobei die Wasserstoffflamme eine helle weißlich gelbe Farbe zeigt. Der Versuch gelingt um so vollständiger, ein je längeres Stück des glühenden Glasrohres der Kaliumdampf durchströmen muß, bevor er zur Verbrennung gelangt. Die benutzten Glasrohre zeigen nach dem Versuch die hekaunte braunschwarze Farbe, und es mag bemerkt werden, daß der Versuch auch gelingt, wenn man Rohre aus dem schwer reduzierbaren Verbrennungsröhrenglas verwendet.

2) Um die Möglichkeit, daß Sauerstoff in das Versuchsrohr hinein diffundiert, sehr weitgehend zu verhindern, könnte man bei elektrischer Heizung zwei konzentrische Rohre verwenden und den Zwischenraum zwischen dem inneren geheizten Versuchsrohr und dem äußeren kalten Schutzrohr durch Evakuierung oder durch chemische Hilfsmittel soweit als möglich sauerstofffrei machen. Einen in dieser Richtung geplanten Versuch habe ich jedoch nicht ausgeführt, weil er wegen der adsorbierten und gelösten Sauerstoffmengen doch ziemlich unsicher blieb und mir die weiter unten zu beschreibenden Versuche einen sicheren Beweis zu liefern scheinen, daß der glühende Natriumdampf für sich nicht die Ursache der D-Linien sein kann.

Zuvor müssen wir jedoch, um der historischen Entwicklung zu folgen, auf eine andere von Pringsheim in zwei längeren Arbeiten hegründete Auffassung eingehen.¹⁾ Wie schon erwähnt, hat Pringsheim seinen, dem eben diskutierten Mitscherlichschen analogen Versuch aus Gründen, die den eben dargelegten im wesentlichen entsprechen, nicht in dem Sinne Mitscherlichs für heweisend angesehen. Trotzdem aber ist er nicht der Ansicht, daß die Alkalispektren durch Oxydationsvorgänge verursacht seien, sondern er vertritt vielmehr die Anschauung, daß die Alkalimetalle nur dann leuchten, wenn sie aus irgendwelchen Verbindungen reduziert werden. Zugleich aber wirft Pringsheim in diesen Arbeiten eine andere neue Frage auf, in der überdies wohl der Schwerpunkt dieser Abhandlungen liegt, nämlich die, ob wir es bei den Flammenspektren, wie es seit Kirchhoff und Bunsen allgemein angenommen wurde, wirklich mit einem Temperaturleuchten zu tun haben, oder ob diese Spektren nicht vielmehr eine Folge von chemischen Vorgängen darstellen. Auf diese Frage können wir jedoch erst später eingehen, und wir wollen zunächst prüfen, ob sich die Anschauung aufrecht erhalten läßt, daß die Alkalimetalle nur infolge von Reduktionsvorgängen die bekannten Spektrallinien aussenden.

Pringsheim stützt seine Ansicht besonders auf folgende Versuche. Er erhitzte Alkalisalze in einem Porzellanofen bis ungefähr 1500° und fand, daß die Salzdämpfe nur dann die betreffenden Linien aussandten, wenn die Erhitzung in einer *reduzierenden* Atmosphäre, wie in Wasserstoff oder Leuchtgas oder bei Gegenwart reduzierender Substanzen, wie z. B. Eisen vorgenommen wurde, und daß die Lichtemission ausblieb, wenn die Erhitzung in neutralen Gasen, wie Stickstoff oder Kohlensäure, oder aber bei Zutritt von Luft erfolgte.

Es scheint beim ersten Anblick in der Tat als könnten diese Versuche nur in der Pringsheimschen Weise gedeutet werden. Eine vollständige Analyse der bei den verschiedenen Versuchsbedingungen in der reduzierenden, der neutralen oder der oxydierenden Atmosphäre erfolgenden chemischen Vorgänge zeigt aber, daß diese Versuche auch mit den Auffassungen verträglich sind, daß die Alkalilinen durch die

1) l. c.

glühenden Alkalidämpfe selbst, oder daß sie durch Oxydationsvorgänge verursacht werden. Die Diskussion eines bestimmten Versuches mag dies erläutern. Wir nehmen an, daß NaCl einmal in Wasserstoff, dann in Stickstoff und endlich in Sauerstoff erhitzt würde, wobei wir natürlich bedenken müssen, wie es auch Pringsheim in seiner Arbeit ausführt, daß es bei den angewandten Temperaturen in keinem Falle möglich ist, das hoch erhitzte Versuchsrohr vollständig sauerstofffrei zu erhalten. Wenn wir NaCl in einer völlig neutralen Atmosphäre, wie es bei den angewandten Temperaturen angenähert noch reiner Stickstoff sein würde, erhitzen, so werden in dem Rohre bei einer bestimmten Temperatur bestimmte einander äquivalente Konzentrationen von Natrium und Chlor vorhanden sein. Durch Hinzufügung von Wasserstoff wird infolge der Bildung von Salzsäure die Chlorkonzentration sinken, und daher nach dem Massenwirkungsgesetz die Natriumkonzentration größer werden. (Wenn die gebildete Salzsäure z. B. durch Arbeiten in einem Wasserstoffstrom aus dem Rohre entfernt würde, so würde das NaCl vollständig zu metallischem Natrium reduziert werden, das sich an den kälteren Teilen des Rohres kondensieren würde.) Beim Hinzufügen von Sauerstoff wird dagegen durch die Bildung von Na_2O die Konzentration von Natrium herabgedrückt und die von Chlor erhöht werden. Wir haben somit in der reduzierenden Atmosphäre eine größere Konzentration von Natrium wie in der oxydierenden. Die Verschiedenheit dieser Konzentration läßt sich allerdings nicht quantitativ angeben, da wir weder die Dampf- und Dissoziationsspannung des festen NaCl, noch die der gebildeten Verbindungen bei den angewandten Temperaturen kennen. In den Pringsheimschen Versuchen wurden Wasserstoff und Sauerstoff in der dem Druck einer Atmosphäre entsprechenden Konzentration angewandt. Diese Konzentrationen aber sind gegenüber den Dissoziationsdrücken des NaCl auch bei 1500° entsprechenden Konzentrationen von Natrium und Chlor noch sehr groß, und es werden daher die Konzentrationen des Natriums in der reduzierenden und in der oxydierenden Atmosphäre sehr bedeutend, d. h. etwa um eine Reihe von Zehnerpotenzen voneinander verschieden sein. Somit aber ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß die glühenden Natriumdämpfe selbst die *D*-Linien

aussenden. Die Erklärung der Pringsheimschen Versuche würde alsdann dahin gehen, daß in der oxydierenden und auch in der neutralen Atmosphäre die Konzentration des Natriumdampfes zu klein wäre, um die *D*-Linien in einer für unser Auge wahrnehmbaren Menge auszusenden, daß aber in der reduzierenden Atmosphäre eine hierzu ausreichende Konzentration erreicht würde. Wenn man nun noch bedenkt, daß in dem Versuchsrohr, wie wir vorhin ausgeführt haben, stets eine gewisse Sauerstoffkonzentration vorhanden ist, so übersieht man leicht, daß die Pringsheimschen Versuche auch die Möglichkeit zulassen, daß Oxydationsvorgänge die Aussendung der *D*-Linien verursachen.

Diese Ausführungen bringen jedoch noch keinen Beweis gegen die Erklärung, die Pringsheim seinen Versuchen gegeben hat, daß nämlich die Alkalimetalle nur infolge von Reduktionsvorgängen leuchten. Aber gegen diese Erklärung sprechen eine Reihe von anderen Momenten, die es unmöglich machen, sie weiter aufrecht zu erhalten. Es scheint mir zunächst nur schwer vorstellbar zu sein, daß die verschiedenartigsten Vorgänge, wie sie die Reduktionen aus den verschiedenen Verbindungen darstellen, die Alkalimetalle immer zur Emission derselben Spektren veranlassen sollten. Dann aber ist es in vielen Fällen, in denen die Alkalimetalle zur Lichtemission veranlaßt werden, direkt unmöglich, irgend einen gleichzeitig verlaufenden Reduktionsvorgang anzugeben.¹⁾ So habe ich die Dämpfe von K, Na und Li in die Kohlenoxydsauerstoffflamme geleitet oder sie direkt in Sauerstoff verbrannt, und jedesmal die Emission der betreffenden Linien beobachtet. (Im letzteren Falle erscheint zugleich ein kontinuierliches Spektrum, das wohl von glühenden Oxydteilchen herrührt.) Diesen und anderen Versuchen vermag die Pringsheimsche Erklärung kaum gerecht zu werden, und da seine Versuche mit den beiden anderen der bisher diskutierten Erklärungen durchaus verträglich sind, so können wir sie verlassen und haben im folgenden nur noch eine Entscheidung zu treffen, ob die Bunsenflammspektren der Alkalimetalle von den glühenden Metaldämpfen selbst herrühren, oder ob sie Oxydspektren darstellen.

1) Vgl. auch A. Smithells, *Phil. Mag.* **37**, p. 245. 1894.

II.

Experimentelles.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ging also dahin, eine Entscheidung zu gewinnen, ob die Bunsenflammspektren und hierunter besonders die der Alkalimetalle Metall- oder Oxydspektren darstellen. Daneben aber versuchte ich besonders der Frage näher zu kommen, ob es sich bei den ausgesprochen selektiven Spektralerscheinungen um eine reine Temperaturstrahlung oder um eine sogenannte Chemilumineszenz handelt, die sich in jedem einzelnen Fall auf den Eintritt bestimmter Vorgänge zurückführen läßt.

Bei den experimentellen Untersuchungen habe ich mich auf wenige Elemente beschränkt und um so mehr Gewicht darauf gelegt, das spektralanalytische Verhalten dieser Elemente unter möglichst verschiedenen Bedingungen und gegenüber möglichst verschiedenen Methoden zu studieren, durch die man Stoffe zur Strahlenemission veranlassen kann. Bei der spektroskopischen Untersuchung handelte es sich in erster Linie also um die Feststellung, ob unter den veränderten Bedingungen dieselben oder verschiedene Spektren auftraten. Die genaue Ausmessung irgendwelcher Spektren lag hierbei außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, wodurch sich die spektroskopischen Beobachtungen mit ziemlich einfachen Hilfsmitteln durchführen ließen. Ich bediente mich hierzu eines von A. Hilger in London gelieferten Spektroskops mit konstanter Ablenkung. Spalt und Fernrohr sind bei diesem Instrument fest mit dem Stativ verbunden, während das aus mehreren Teilen zusammengesetzte Prisma mit Hilfe einer Mikrometerschraube um eine senkrechte Achse gedreht werden kann, wodurch verschiedene Teile des Spektrums in dem Gesichtsfelde erscheinen. Mit der Mikrometerschraube ist eine Trommel verbunden, auf der eine Wellenlängenskala empirisch angebracht ist, die durch Einstellung des Spaltbildes auf ein Fadenkreuz eine bequeme Ablesung auf ungefähr $1\ \mu\mu$ gestattet, was für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichend war. Die Dispersion des benutzten Prismas war derart, daß die *D*-Linien deutlich getrennt erschienen.

1. Flammenspektren.

Die leitenden Gesichtspunkte lassen sich wie folgt zusammenfassen. Wenn die Emission der Bunsenflammenspektren nur eine Folge der Temperaturverhältnisse der Flamme ist, so müssen bei den verschiedensten Flammen mit gleichen Temperaturverhältnissen und bei gleichen Konzentrationen der betreffenden Stoffe die gleichen Spektren erscheinen. Wenn dagegen bei der Emission der Flammenspektren die in den Flammen erfolgenden chemischen Vorgänge eine Rolle spielen, so müssen Flammen, die zwar gleiche Temperaturverhältnisse besitzen, in denen aber der zu untersuchende Stoff verschiedenen Reaktionen unterliegt, auch verschiedene Spektren geben. Die Flammen, welche Kirchhoff und Bunsen für ihre Untersuchung verwandt haben, sind vorhin aufgezählt worden. Es handelt sich in allen Fällen um Sauerstoffflammen, und es ist schon darauf hingewiesen worden, daß gerade die in diesen Flammen besonders charakteristische Spektren gebenden Elemente, hierunter besonders die Alkalimetalle und Thallium, in ihnen zu Oxyden verbrennen müssen. Die Versuche von Kirchhoff und Bunsen lassen daher trotz ihrer nach anderer Richtung außerordentlich großen Mannigfaltigkeit keine Entscheidung zu, ob es sich bei den von ihnen beobachteten Spektren dieser Metalle um Metall- oder Oxydspektren handelt. Die nunmehr zu beschreibenden Versuche beziehen sich auf die Kohlenoxydsauerstoffflamme, in der der in den Bunsenflammen vorhandene Wasserstoff sehr weitgehend ausgeschlossen war, und auf die Chlorwasserstoffflamme, in der sich an Stelle der Oxyde die betreffenden Chloride bilden müssen.

A. Die Emissionsspektren in der trockenen Kohlenoxydflamme.

Da es aus verschiedenen Gründen von Interesse ist, zu sehen, ob der Wasserstoff bei der Emission der Bunsenflammenspektren eine Rolle spielt, so stellte ich einige Versuche in der trockenen Kohlenoxydsauerstoffflamme an. Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäurem Blei und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd so weit getrocknet, daß es in trockener Luft noch eben brannte. Natrium und Kalium wurden in einem

ebenfalls getrockneten Stickstoffstrome in Messingrohren verflüchtigt und durch ein T-Stück in das Kohlenoxyd eingeleitet, kurz bevor dieses zur Verbrennung gelangte. Thallium wurde in einem Hartglasrohre direkt in dem Kohlenoxydstrome verflüchtigt, und von Rb, Cs, Li und In wurden die Chloride als Salzperlen an einem Platindraht in die Kohlenoxydflamme eingeführt. In allen Fällen ergaben sich dieselben Spektren wie in der gewöhnlichen Bunsenflamme. Da bei der getroffenen Anordnung die Konzentration des Wasserstoffs in der Kohlenoxydflamme so klein ist, daß der Wasserstoff nur noch eine katalytische Rolle spielen kann, so folgt hieraus, daß der Wasserstoff bei der Emission der Bunsenflammspektren der obigen Elemente nicht in irgend einer quantitativen Weise mitwirken kann.

B. Die Emissionsspektren in der Chlorwasserstoffflamme.

Wasserstoff und Chlor wurden anfangs nach einem der üblichen Verfahren entwickelt und getrocknet, später aber direkt den käuflichen Bomben entnommen. Die Verbrennung der beiden Gase geschah mit Hilfe eines kleinen, aus Platin gefertigten Gebläses, wobei Wasserstoff der inneren und Chlor der äußeren Öffnung des Gebläses entströmte. Die so erzielte Chlorwasserstoffflamme ist ziemlich farblos, solange der Chlorstrom nur gerade zur Verbrennung des Wasserstoffs ausreicht. Sobald sich Chlor aber in einigem Überschuß befindet, zeigt die Flamme ein schwach kontinuierliches Spektrum von rot bis grün. Die Verbrennungswärme des Chlorknallgases ist auf die gleiche Wasserstoffmenge bezogen ungefähr 24proz. kleiner wie die des gewöhnlichen Knallgases. Die Temperatur der Chlorwasserstoffflamme entspricht somit etwa der Durchschnittstemperatur der gewöhnlichen Bunsenflamme und ist eher etwas höher als diese. In dieser Flamme habe ich das spektralanalytische Verhalten einer Reihe von Elementen untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben:

a) Die Alkalimetalle.

Kalium und Natrium wurden in Messingrohren im Wasserstoffstrome verdampft und gelangten mit diesem direkt zur Verbrennung mit Chlor. Diese Methode ist weit sauberer als

die Einführung von Salzperlen in die Chlorwasserstoffflamme und gab stets völlig eindeutige Resultate. Weder bei Kalium noch bei Natrium war die Anwesenheit dieser Metalle in der Chlorwasserstoffflamme durch eine spektroskopische Beobachtung des sichtbaren Spektrums in irgend einer Weise zu erkennen, außer daß vielleicht das schwache kontinuierliche Spektrum der Chlorwasserstoffflamme etwas verstärkt erschien. Daß der Wasserstoffstrom trotzdem genügend Alkalidampf mit sich führte, war leicht zu erkennen, wenn der Chlorstrom für einen Moment abgestellt wurde, so daß der Wasserstoff in freier Luft verbrannte. Die Wasserstoffflamme zeigte alsdann stets die lebhafteste, den betreffenden Alkalisauerstoffflammen charakteristische Färbung. Sobald jedoch wieder hinreichend Chlor aus der Gebläseöffnung strömte, verschwanden diese Färbungen vollständig. Da die Chlorwasserstoffflamme frei an der Luft brannte, so ist bei diesen Versuchen Sauerstoff natürlich keineswegs vollständig ausgeschlossen. Die Wirkungsweise der Chlorwasserstoffflamme ist vielmehr in der Weise zu denken, daß die Metaldämpfe durch das freie Chlor so weitgehend gebunden werden, daß sich die Metalloxyde nur in so geringer Menge bilden können, daß wir das hierbei ausgesandte Licht nicht mehr wahrzunehmen vermögen. Übrigens eignen sich diese Versuche sehr gut zur Demonstration, doch darf man das Messingrohr nicht zu stark erwärmen, da sich sonst der zu reichlich mitgeführte Alkalidampf in dem Gebläse kondensiert und dieses verstopft. Man kann sich hiergegen schützen, indem man das Gebläse durch auf Asbestpapier isoliert aufgewinkelte Widerstandsdrähte elektrisch bis auf Rotglut erwärmt.

Li, Rb und Cs, die ich als Metalle nicht zur Verfügung hatte, wurden als Salzperlen in Form ihrer Chloride in die Chlorwasserstoffflamme eingeführt. Im ersten Moment entstehen hierbei in der Regel, jedoch nur in schwachem Grade, die Färbungen der betreffenden Alkalisauerstoffflammen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Salze Wasserdampf oder Luft absorbiert haben. Nach diesem ersten Aufleuchten aber verschwinden die Färbungen in der Chlorwasserstoffflamme so gut wie vollständig, obwohl derselbe Platindraht in einer danebenstehenden Bunsenflamme die betreffenden Alkalifärbungen noch glänzend und deutlich

hervorzurufen vermag. Dieser Methode, die Flamme mit Metaldämpfen zu beladen, haften eine Reihe von Übelständen an, die besonders darin liegen, daß der Platindraht den Chlormantel durchbricht und die Salzperle selbst dem Strom der aufsteigenden Gase ein Hindernis entgegenstellt, wodurch sich der Sauerstoff der Luft leicht in störender Weise bemerkbar macht. Wenn man jedoch Chlor in hinreichendem Überschuß hinzuströmen läßt, so kann man auch nach dieser Methode ein praktisch vollständiges Verschwinden der Bunsenflammspektren erzielen. Irgend ein anderes Spektrum ist aber auch bei Li, Rb und Cs in der Chlorwasserstoffflamme nicht bemerkbar, so daß somit alle Alkalimetalle in der Chlorwasserstoffflamme im sichtbaren Spektrum keine mit gewöhnlichen Hilfsmitteln erkennbaren Spektralerscheinungen geben.

b) Die Erdalkalimetalle.

Es ist schon im ersten Teile dieser Arbeit dargelegt worden, daß Mitscherlich festgestellt hat, daß die sämtlichen Halogenverbindungen der drei Erdalkalimetalle Ca, Ba und Sr besondere Spektren geben, und daß man diese Spektren erhält, wenn man die chemischen Verhältnisse der Flamme derart wählt, daß sich die betreffenden Verbindungen in ihr bilden müssen. Mitscherlich selbst hat angenäherte Zeichnungen dieser Spektren gegeben und von Lecoq de Boisbaudran ist ein Teil dieser Spektren sorgfältig ausgemessen worden.¹⁾ Außerdem hat in neuester Zeit E. Wiedemann eine Arbeit über diese Spektren begonnen und schon teilweise publiziert.²⁾ Lecoq hat seine Spektren in der Bunsenflamme ähnlich wie Mitscherlich selbst dargestellt. E. Wiedemann verwendet statt der Bunsenflamme den elektrischen Flammbogen und bringt in diesen die Erdalkalimetalle mit einem Überschuß der betreffenden Ammoniumhalogenverbindungen. Da diese Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, so habe ich vorläufig nur einen Versuch mit Calcium durchgeführt.

Metallisches Calcium wurde in einem Eisenrohr mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf ungefähr 1250° erhitzt. Bei dieser Temperatur war das Calcium im Wasserstoffstrom hinreichend

1) l. c.

2) E. Wiedemann, Boltzmann-Festschrift p. 826. 1904.

flüchtig, um deutliche Flammenspektren zu geben. Das Platingebläse selbst mußte hierbei auf helle Rotglut erhitzt werden, da es sonst durch die sich kondensierenden Metaldämpfe verstopft wurde. Nach dieser Methode gelang es mir, das Calciumchloridspektrum völlig frei von anderen Linien zu erhalten, was nach den anderen Methoden nicht möglich ist.

c) Thallium.

Metallisches Thallium wurde in einem Rohr aus Verbrennungsröhrenglas durch eine Bunsenflamme im Wasserstoffstrome verdampft. Der frei an der Luft verbrennende Wasserstoff gibt hierbei die grüne Thalliumlinie in glänzender Weise. Sobald man jedoch Chlor aus dem Gebläse in ausreichender Menge einzuströmen läßt, verschwindet die Thalliumlinie vollkommen und zwar ebenso wie bei den Alkalimetallen, ohne daß irgend eine andere Linie im Gebiete des sichtbaren Spektrums bemerkbar wird. Da sich beim Thallium das Gebläse auch ohne Vorsichtsmaßnahmen niemals zu verstopfen scheint, und da der spektralanalytische Nachweis des Thalliums in den Sauerstoffflammen zu den empfindlichsten gehört, so eignet sich das Thallium noch besser wie die Alkalimetalle zu einem Demonstrationsversuch, um zu zeigen, daß das Auftreten der grünen Thalliumlinie in Flammen nicht von der Gegenwart des Thalliums allein abhängt.¹⁾

1) Merkwürdigerweise berichtet M. E. Diacon, der, wie schon eingangs erwähnt, die Mitscherlichschen Versuche zum großen Teil wiederholt und in allem Wesentlichen bestätigt hat, über einen Versuch über das Thalliumchloridspektrum, das von Mitscherlich selbst noch nicht untersucht worden war: „Le spectre du chlorure de thallium, ne paraît présenter aucun changement, même sous le rapport de l'intensité de la ligne verte qui la caractérise“. (Ann. de Ch. et de Phys. IV. 6. p. 14). Diacon verwandte zur Erzeugung der Chloridspektren die Chlorwasserstoffflamme und führte Salze der zu untersuchenden Metalle an einen Platindraht in diese Flamme. Er hätte beim Thallium also ebenfalls ein völliges Verschwinden der grünen Linie bemerken müssen. Da die obige Notiz jedoch das einzige ist, was er über seinen Versuch mit Thallium speziell erwähnt, so ist es schwer, für sein abweichendes Resultat eine Erklärung zu finden, wenn man nicht zu der Annahme greifen will, daß er eine Thalliumsauerstoffverbindung in die Chlorwasserstoffflamme eingeführt hat. Da Diacon sich im übrigen jedoch über die Notwendigkeit des vollständigen Ausschlusses von Sauerstoff völlig klar ist, so ist diese Annahme ziemlich unwahrscheinlich.

d) Kupfer und andere Schwermetalle.

Verflüchtigt man Kupferchlorür im Wasserstoffstrom oder bringt es an einem Platindraht in die Chlorwasserstoffflamme, so erhält man einen glänzenden tiefblauen Flammenkegel, der von einem braunroten Saum umgeben ist. Bringt man in den braunroten Saum, der übrigens um so breiter wird, je mehr Chlor im Überschuß vorhanden ist, eine Wasserstoffflamme hinein, so entsteht auch hier sofort die blaue Färbung. Die gleichen Erscheinungen erhält man, wenn man statt des Kupferchlorürs einen blanken Kupferdraht in die Flamme hält, und es liegt nahe, die blaue Färbung dem Kupferchlorür und die braunrote dem Kupferchlorid zuzuschreiben. Das Licht des blauen Kegels zerfällt im Spektroskop in eine Reihe von glänzenden grünen und blauen Linien, deren Schärfe wesentlich von der Konzentration des Kupferchlorürs und auch von der Temperatur der Flamme abhängt. Der braunrote Saum gibt in dem Spektroskop nur ein diffuses Licht, in dem ich weder Linien noch Banden erkennen konnte.

Das Kupfer ist in bezug auf die Vielseitigkeit der bekannten Spektren überhaupt wohl das interessanteste Element. Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie soeben für die Kupferchloridspektren beschrieben wurden, erhält man auch mit Brom, Jod und Fluor, wenn man nach der Mitscherlichschen Methode in die Bunsenflamme zugleich mit dem Kupfer die freien Halogene oder ihre Ammoniumverbindungen einführt. Alle diese Kupferhalogenspektren sind äußerst glänzend, und sowohl Mitscherlich wie Diacon und Lecoq haben in den erwähnten Abhandlungen Zeichnungen von ihnen gegeben. Außer diesen Kupferhalogenspektren und dem Kupferoxydspektrum der Bunsenflamme gibt das Kupfer noch andere Flammenspektren, die durch die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und Halogenen bedingt zu sein scheinen. Ein derartiges Spektrum ist übrigens von A. Smithells näher beschrieben¹⁾ und von ihm als ein Beweis dafür angesehen worden, daß bei der Emission der Flammenspektren die in der Flamme erfolgenden chemischen Vorgänge eine erhebliche Rolle spielen.

1) A. Smithells, *Phil. Mag.* 39. p. 122. 1895.

Außer dem Kupfer geben nach den Untersuchungen der wiederholt genannten Forscher und nach meinen eigenen vorläufigen Versuchen von den Schwermetallen besonders noch Bi, Ni und Co in der Chlorwasserstoffflamme besondere Chloridspektren. In keinem Falle aber treten in der Chlorwasserstoffflamme dieselben Spektren wie in der gewöhnlichen Bunsenflamme auf.

C. Über die Emissionszentren der Spektren in der Bunsen- und in der Chlorwasserstoffflamme.

Wir sehen aus obiger Zusammenstellung, daß alle bisher untersuchten Elemente in der Bunsenflamme und in der Chlorwasserstoffflamme vollständig verschiedene Spektralerscheinungen geben. Es fragt sich nun, wie sich dieses Ergebnis mit der Auffassung von Kirchhoff und Bunsen verträgt, daß die freien Metaldämpfe selbst die Emissionszentren der Flammenspektren darstellen. Weitgehende Temperaturverschiedenheiten zwischen beiden Flammen, die etwa zur Emission verschiedener Spektren führen könnten, sind nicht vorhanden, da die Chlorwasserstoffflamme eine Temperatur hat, die der der gewöhnlichen Bunsenflamme ungefähr gleich ist. Man könnte dann daran denken, daß die Konzentration der freien Metaldämpfe in der Chlorwasserstoffflamme ungeheuer viel kleiner wäre wie in der Bunsenflamme. Doch ist eine so weitgehende Verschiedenheit der Dissoziationen in beiden Flammen völlig unwahrscheinlich. In bezug auf die Alkalimetalle ist sogar eine Verschiedenheit im entgegengesetzten Sinne zu vermuten, da die Alkalichloride ihrem chemischen Verhalten nach bei gleichen Temperaturen wahrscheinlich beträchtlich stärker dissoziiert sind, wie die betreffenden Alkalioxyde. Überdies zeigen auch die im folgenden Abschnitt wiedergegebenen vergleichenden Messungen der Leitfähigkeiten der mit Alkalidämpfen beladenen Bunsen- und Chlorwasserstoffflamme, daß in ihnen sehr ähnliche Dissoziationsverhältnisse vorhanden sind.

Es scheint somit, daß es nicht möglich ist, die Kirchhoff-Bunsensche Ansicht über die Emissionszentren der Flammenspektren mit den vorstehenden Versuchen in Einklang zu bringen. Da nun aus diesen Versuchen hervorgeht, daß die einzelnen Elemente in allen Flammen, in denen sie verschiedene

Verbindungen eingehen, auch verschiedene Spektren geben, während sie in Flammen, in denen sich die gleichen Verbindungen bilden, wie z. B. in allen Sauerstoffflammen die Oxyde, dieselben Spektren liefern, so scheint mir nur die Auffassung übrig zu bleiben, daß die bis jetzt betrachteten Flammenspektren in allen Fällen Verbindungsspektren darstellen.

Durch diese Auffassung wird auch ein eigenartiges Mißverhältnis beseitigt, daß nämlich nach der früheren Auffassung nur die Metalle, nicht aber auch die Metalloide eigene Flammenspektren gaben. Weiter erfahren nach dieser Auffassung auch unsere spektralanalytischen Schlüsse über das Vorhandensein von Elementen auf anderen Himmelskörpern eine ziemlich weitgehende Änderung, da wir z. B. aus der Koinzidenz von Linien im Sonnenspektrum mit den *D*-Linien nicht nur wie bisher auf das Vorhandensein von Natrium auf der Sonne, sondern auf das gleichzeitige Vorkommen von Natrium und Sauerstoff schließen müssen.

D. Über die Leitfähigkeit der Gase der Kohlenoxyd-, der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme.

Da die Leitfähigkeiten der Flammengase einen ungefähren Schluß auf die Größe der in ihnen herrschenden Dissoziationen zulassen, so habe ich vergleichende Messungen der Leitfähigkeiten in der trockenen Kohlenoxyd-, der gewöhnlichen Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme angestellt. Zwei Platinschleifen von ungefähr 1 cm Durchmesser wurden in einem Abstand von 1,5 cm in die Flammen eingeführt und zwar so, daß die Drähte in allen Flammen dem Augenscheine nach gleiche, etwa der mittleren Rotglut entsprechende Temperaturen annahmen. Da ich Wasserdampf ausschließen mußte, so konnten die Flammen nicht durch einen Zerstäuber mit Salzdämpfen gespeist werden. Ich habe daher die Chlorverbindungen der betreffenden Metalle, es wurden Li, Sr und Cu verwandt, an Platindrähten in die Flamme eingeführt. Nach dieser Methode ist es natürlich nicht möglich, konstante Salzkonzentrationen in den Flammen zu erhalten, womit auch gesagt ist, daß die folgenden Messungen nur einen qualitativen Schluß zulassen. Bei einer angelegten Spannung von 6 Volt wurden folgende in willkürlichen Maßeinheiten angegebenen Stromwerte als Durchschnitt erhalten:

	Kohlenoxyd- flamme	Bunsen- flamme	Chlorwasserstoff- flamme
ohne Salz	ca. 1	ca. 1	ca. 1
LiCl	> 180	> 180	> 180
SrCl	90	80	70
CnCl	2,5	2,5	2

Diese Messungen zeigen deutlich, daß in den drei Flammen angenähert gleiche Dissoziationsverhältnisse vorhanden sind. Außerdem aber können wir aus ihnen noch zwei weitere Schlüsse ziehen. Aus der großen Leitfähigkeit der trockenen Kohlenoxydflamme folgt, daß der Wasserstoff und somit auch die Möglichkeit der Bildung von Hydroxylionen bei der Leitfähigkeit der Flammen keinen entscheidenden Einfluß ausübt. Dann zeigen die Tatsachen, daß Lithiumchlorid der Chlorwasserstoffflamme eine große Leitfähigkeit erteilt, ohne sie zugleich zum Leuchten zu veranlassen, während Kupferchlorür ihr zwar ein großes Leucht- aber nur ein kleines Leitvermögen erteilt, das zwischen der Leuchtfähigkeit der Flammengase und ihrer Leitfähigkeit keine Parallelität vorhanden ist, wie sie sonst wohl vermutet wurde.¹⁾

Die Zahlen der obigen Tabelle wurden mit reinen Platin-elektroden erhalten. Calciumoxyd, das an die Elektroden gebracht wird, erhöht die Leitfähigkeiten aller drei Flammen bedeutend und um ungefähr die gleichen Beträge. Bei der Chlorwasserstoffflamme nimmt die Leitfähigkeit jedoch nach einiger Zeit wieder ab, weil sich das relativ leicht flüchtige Calciumchlorid bildet.

1) Diese Vermutung wurde in letzter Zeit durch eine Arbeit von F. L. Tufts gestützt (Phys. Zeitschr. 5. p. 157. 1904). Tufts arbeitete mit Leuchtgasflammen, die durch einen Zerstäuber mit den Chloriden von Natrium, Lithium und Calcium gespeist wurden und maß die Änderungen der Leucht- und Leitfähigkeiten dieser Flammen, die beim Einführen von Chloroformdämpfen auftraten. Er hat bei diesen Messungen jedoch nicht berücksichtigt, daß durch das Einführen von Chloroformdämpfen die Flammentemperatur und hiermit auch die Leitfähigkeit der Flammengase beträchtlich herabgedrückt wird. Seine Messungen bedürfen daher einer Korrektur, durch welche die bei Natrium und Lithium gefundene Parallelität zwischen den Änderungen der Leucht- und der Leitfähigkeit wahrscheinlich wieder verwischt wird. Bei den Calciumsalzen, bei denen die Chloroformdämpfe ein verstärktes Auftreten des Calciumchloridspektrums bewirken, wurde eine solche Parallelität übrigens nicht gefunden.

E. Einige Bemerkungen über andere Flammen.

Es ist nun von großem Interesse, außer mit den Sauerstoff- und den Chlorflammen noch mit anderen Flammen zu arbeiten; doch ist die Auswahl ziemlich beschränkt. Wasserstoff und Jod vereinigen sich bei keiner Temperatur unter Flammenbildung. Bei Wasserstoff und Brom kann man eine Feuererscheinung erhalten, wenn man die beiden Gase bis auf etwa 500° vorwärmt, doch ist es Diacon¹⁾ trotz der Vorwärmung nicht gelungen, eine für sich brennende Bromwasserstoffflamme herzustellen. Anders ist es mit Fluor- und Wasserstoff, die sich äußerst intensiv miteinander vereinigen. Und da die Verbindungswärme von Wasserstoff und Fluor noch bedeutend größer ist wie die von Wasserstoff und Sauerstoff, so würde eine Fluorwasserstoffflamme eine noch höhere Temperatur besitzen, wie die Knallgasflamme. Ein Arbeiten in einer Nichtsauerstoffflamme von einer derartig hohen Temperatur hat aber aus folgenden Gründen ein ganz besonderes Interesse. Unsere bisherigen Ausführungen beziehen sich auf die Spektren, die in der gewöhnlichen Bunsenflamme auftreten. Hierher gehört bei Na allein die doppelte D-Linie und bei K die beiden bekannten Doppellinien im ultraroten und im violetten Teil des Spektrums. In der weit heißeren reinen Knallgasflamme werden nun außer diesen Linien noch andere sichtbar, von denen einige, die man aus diesem Grunde zu besonderen Nebenserien rechnet, in kaum einem Zusammenhang mit den obigen Hauptlinien zu stehen scheinen. Es fragt sich nun, welches die Emissionszentren dieser Nebenlinien sind. Zu Beginn dieses Abschnittes haben wir darauf hingewiesen, daß Spektren, die von den glühenden Metalldämpfen selbst emittiert werden, in allen Flammen von gleichen Temperaturverhältnissen auftreten müssen, während Spektren, die von sich bildenden Verbindungen herrühren, natürlich nur in solchen Flammen auftreten können, in denen die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindungen vorliegt. Versuche in der Fluorwasserstoffflamme vermögen daher die Entscheidung zu liefern, ob die Emissionszentren der Nebenserien ebenso wie die Hauptserien in den Oxyden oder aber in den freien Alkalimetallen selbst zu suchen sind, und ich

1) l. c.

hoffe, daß es mir in absehbarer Zeit möglich sein wird, derartige Versuche auszuführen. Nach den weiter unten beschriebenen Versuchen ist es wahrscheinlich, daß die Nebenserien von K und Na von den Metallen selbst herrühren, und weil somit verschiedene Ursachen für die Emission der Spektrallinien eines Elementes vorzuliegen scheinen, würden weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage von größtem Werte sein.

2. Einige Versuche über Absorptionsspektren.

Da nach den vorstehenden Darlegungen die Bunsenflammenspektren von den Oxyden herrühren, so müßten nach dem Kirchhoffschen Gesetze die Oxyde für diese Linien ein besonderes Absorptionsvermögen besitzen, während für die Halogenverbindungen der betreffenden Metalle gegen diese Linien nur ein normales Absorptionsvermögen zu erwarten wäre. Ebenso müßten die verschiedenen Oxyde eines Metalles verschiedene Absorptionsspektren zeigen, so daß man hieraus erkennen könnte, welchen Oxydationsstufen die einzelnen Linien der Flammenspektren zuzuschreiben sind.¹⁾ Die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, sind bisher ohne Resultat verlaufen. Da die Alkalioxyde schwer flüchtig sind, so verwandte ich die leichter flüchtigen Thalliumverbindungen. Ein 55 cm langes und 3,5 cm weites Porzellanrohr, das an den Enden durch auf durchbohrte Tonstopfen aufge kittete kleine Fensterchen verschlossen werden konnte, wurde durch einen elektrischen Widerstandsofen bis auf ungefähr 1250° erhitzt. Durch die Kleinheit der Fensterchen und durch in das Rohr eingeschobene Blenden aus durchbohrten Tonzylindern wurde es erreicht, daß Strahlen von den Rohrwandungen nicht in das Gesichtsfeld des Spektroskopes fallen konnten. Bei unbeschiektem Rohre blieb das Gesichtsfeld dunkel. Sobald jedoch Thallo- oder Thallioxyd oder Thalliumfluorür in das Rohr gebracht wurden, hellte sich das Gesichtsfeld auf, und es wurde ein kontinuierliches Emissionsspektrum sichtbar, das umso deutlicher war, je flüchtiger die verwandten Verbindungen waren.

1) Der einzige Schluß, den man hierüber bisher machen kann, ist der, daß die Spektren der einzelnen Verbindungen um so weniger Liniencharakter tragen, je komplizierter diese zusammengesetzt sind. Die Spektren des CuCl und des CuCl₂ bilden für diesen Schluß ein vorzügliches Beispiel.

Wurde ein Lichtstrahl durch die erhitzten Dämpfe geschickt, so war in Absorption ebenfalls nur ein kontinuierliches Spektrum erkennbar, welche Thalliumverbindungen sich auch in dem Rohre befanden. Eine befriedigende Erklärung dieser Ergebnisse vermag ich vorläufig nicht zu geben und sollen die Versuche fortgesetzt werden. Es sei nur noch erwähnt, daß ich bei dieser Gelegenheit die schon vorhin erörterte Pringsheimsche Beobachtung bestätigen konnte, daß nämlich die grüne Thalliumlinie sowohl in Emission wie in Absorption sofort bemerkbar wird, sobald sich chemische Vorgänge in dem Rohre abspielen.

3. Spektren durch elektrische Erregung.

a) Bei elektrolytischer Stromleitung.

Wenn man Kupferchlorür oder Bromür in einem genügend evakuierten Hartglasrohre mit Außenelektroden hinreichend erhitzt und Entladungen durch das Rohr gehen läßt, so beobachtet man dieselben Spektren, die in Flammen auftreten, in denen sich die betreffenden Verbindungen bilden. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß die Verbindungsdämpfe den Strom elektrolytisch leiten. Ob das Leuchten nur beim Aufhören der Stromstöße durch Wiedervereinigung der durch den Strom getrennten Atome stattfindet, oder ob auch während des Stromstoßes selbst Lichtemission stattfindet, habe ich nicht näher untersucht. Da bei der Stromleitung in Gasen Beschleunigungen auftreten, so wäre letzteres durchaus nicht ausgeschlossen. Versuche, die in einem Rohre mit Innenelektroden unter Benutzung einer Influenzmaschine an Stelle des Induktatoriums angestellt wurden, ergaben, daß das Leuchten nicht ausblieb, was freilich auch in Schwankungen der Stromstärke seine Ursache haben konnte.

Die nach dieser Methode erhaltenen Verbindungsspektren des Kupferchlorürs und des Kupferbromürs zeichnen sich durch große Schärfe aus. Wenn man freilich das Rohr nicht genügend evakuiert, so daß noch Luft in größerer Konzentration vorhanden ist, so tritt beim Kupferchlorür an Stelle der tiefblauen Färbung des Kupferchlorürs dieselbe grüne Färbung auf, die sich bildet, wenn man Kupferchlorür in eine Sauerstoffflamme bringt. Bei meinen Versuchen blieb das Versuchs-

rohr daher in der Regel während der ganzen Versuchsdauer an einer Ölluftpumpe angeschlossen. Versucht man übrigens nach dieser Methode das Kupferchloridspektrum zu erhalten, so erhält man, ähnlich wie in der Chlorwasserstoffflamme, eine braunrote Färbung, die hier freilich mit der blauen des Kupferchlorürs vermischt ist.

Diese Methode Verbindungsspektren zu erhalten, ist in mancher Beziehung bequemer wie die Verwendung hierzu geeigneter Flammen. Ich habe daher noch einmal nach dieser Methode versucht, ob sich nicht von den Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Thalliums doch noch irgend ein sichtbares Spektrum auffinden ließ. Ich habe folgende Verbindungen untersucht: NaCl , NaF , Na_2O , KCl , TlCl , TlBr , TlJ , TlF , Tl_2O und Tl_2O_3 .

Doch habe ich in Übereinstimmung mit der spektroskopischen Untersuchung solcher Flammen, in denen sich diese Verbindungen bilden, in keinem Falle eine den Halogenverbindungen dieser Metalle zugehörige Linie bemerken können. Bei Verwendung von Calciumchlorid, das freilich in einem Quarzrohr durch ein Gebläse erhitzt werden mußte, um einen hinreichenden Dampfdruck zu geben, konnte ich dagegen deutlich die Calciumchloridlinien beobachten, wobei freilich nach kurzer Zeit andere Linien störend bemerkbar wurden. Dieser Versuch ist übrigens nicht zur Wiederholung zu empfehlen, da das Quarzrohr hierbei unter Bildung von Calciumoxyd erheblich angegriffen wird. Um deutliche Spektren zu geben, müssen die Verbindungen je nach ihrer Flüchtigkeit verschieden stark erhitzt werden, und im allgemeinen lassen sich mit den flüchtigeren Verbindungen stets die deutlicheren Spektren erhalten.

Über die Versuche mit den Natrium-, Kalium- und Thalliumverbindungen ist im einzelnen noch folgendes zu erwähnen. Die Oxydlinien dieser Elemente sind in allen Fällen deutlich sichtbar, was sich bei der überaus großen Empfindlichkeit dieser spektralanalytischen Reaktionen leicht dadurch erklären läßt, daß trotz des Evakuierens die Konzentration des Sauerstoffs in den Röhren noch eine hinreichend große ist, um Oxydbildungen zu veranlassen. Es kommt noch hinzu, daß bei den notwendigen ziemlich hohen Temperaturen eine langsame Reaktion mit den Glaswandungen unvermeidlich ist. Wenn man ohne gleich-

zeitige Erwärmung Entladungen durch das Rohr gehen läßt, so nehmen die Alkalisalze bekanntlich eine dunkle Färbung an. Beim Erwärmen verschwindet diese Färbung. Die Erklärung liegt in folgendem. Unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen erleiden die Salze eine teilweise Zersetzung. Während aber die gasförmigen Halogene in das Vakuum entweichen, bleiben die bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht merklich flüchtigen Alkalimetalle zurück und veranlassen die dunkle Färbung. Beim Erwärmen verdampfen dann die Alkalimetalle, wodurch die dunkle Färbung wieder verschwindet.¹⁾ Darauf, daß die Halogene in das Vakuum entweichen und von der Pumpe entfernt werden, während die Alkalimetalle zum großen Teil in dem Rohr zurückbleiben, ist es wohl auch zurückzuführen, daß bei den angestellten Versuchen die Linien der freien Halogene kaum merklich werden, während die der freien Alkalimetalle stets mit größter Deutlichkeit auftreten. Die Luftlinien sind in der Regel bemerkbar; sie treten jedoch um so mehr zurück, je größer der Dampfdruck der benutzten Verbindungen ist, je mehr also die Dämpfe dieser die Stromleitung übernehmen.

Bei Verwendung der Halogenverbindungen waren bei Kalium und Natrium neben den Hauptserien auch die Linien der Nebenserien mit großer Deutlichkeit sichtbar, und beim Thallium ebenso außer der grünen Oxydlinie auch die zahlreichen Linien, die sonst nur im Funken zwischen Thalliumelektroden auftreten.²⁾ Bei Verwendung der verschiedenen Halogenverbindungen treten hierbei stets dieselben Spektren auf. Die einzelnen der verwandten Halogenverbindungen können daher im sichtbaren Spektrum keine eigenen Linien besitzen, und die erhaltenen Spektren können daher nur von den sich stets bildenden Oxyden oder von den Metallen selbst herrühren.

Bei Verwendung der Oxyde dieser Elemente konnte ich übrigens nur die Oxydlinien allein erkennen, die mit größter

1) Über die chemischen Wirkungen der elektrischen Entladungen auf Salze siehe z. B. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. V. p. 653. 1905. Über die Ursache der Färbung der Alkalisalze siehe Siedentopf, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. Physik. Zeitschr. 6. p. 855. 1905. An beiden Stellen auch weitere Literaturangaben.

2) Über das Funkenspektrum des Thalliums siehe z. B. den Atlas der Emissionsspektren von Hagenbach u. Konen, Jena 1905.

Deutlichkeit sichtbar waren. Man könnte daran denken, daß die bei den Oxyden ja sicher vorhandene größere Konzentration des Sauerstoffs nur das Erscheinen der Oxydlinien zuläßt. Aber es kommt auch hinzu, daß die Oxyde zugleich die am wenigsten flüchtigen der benutzten Verbindungen sind, wodurch auch die Konzentration der freien Metalle eine kleinere blieb wie bei den anderen Verbindungen. Da jedoch auch bei dem schwer flüchtigen Natriumfluorid die Linien der Nebenserien neben der *D*-Linie vollständig deutlich sichtbar sind, so glaube ich, daß die größere Konzentration des Sauerstoffs doch nicht ohne Einfluß ist auf das Zurückbleiben der Nebenserien bei vorstehenden Versuchen.

b) Bei metallischer Leitung.

Ich versuchte nun analog den Quecksilbervakuumlampen Natrium-, Kalium- und Thalliumvakuumlampen herzustellen. Bei den Metallvakuumlampen wird die elektrische Stromleitung durch die Dämpfe der betreffenden Metalle selbst vermittelt, und es bestand somit die Hoffnung, daß sich bei derartigen Lampen Bedingungen erhalten ließen, bei denen ausschließlich die Metaldämpfe selbst zur Lichtemission veranlaßt würden. Zahlreiche Versuche, derartige Lampen in der gewöhnlichen Weise mit Innenelektroden herzustellen, führten jedoch zu keinem Resultat. Quarzglas, das Stark und Küch¹⁾ bei anderen Metallen mit großem Nutzen zur Herstellung von Vakuumlampen benutzt hatten, konnte nicht verwandt werden, da die Kieselsäure sowohl von den Alkalimetallen wie von Thallium stark reduziert wird. Verbrennungsröhrenglas ist gegen reduzierende Substanzen sehr viel widerstandsfähiger wie Quarz; aber es zeigt den großen Nachteil, daß es viel leichter springt, und hieran sind alle meine bisherigen Versuche, die obigen Metalllampen mit Innenelektroden zu erhalten, gescheitert. Bei Verwendung von Außenelektroden, bei denen sich natürlich zum Betrieb der Lampen nur Wechselstrom verwenden läßt, lassen sich dagegen in Hartglasröhren Natrium- und Kaliumvakuumlampen sehr leicht herstellen.

Bei Thallium ist dies dagegen nicht möglich, weil das Verbrennungsröhrenglas schon zusammenfällt, lange bevor das

1) Stark u. Küch, Physik. Zeitschr. 6. p. 438. 1905.

Thallium einen binreichenden Dampfdruck erreicht hat. Nur die grüne Thalliumlinie erscheint bei diesen Versuchen schon bei relativ niedrigen Temperaturen, was übrigens bei der unvermeidlichen Anwesenheit von Sauerstoff dadurch erklärlich ist, daß die Thalliumsauerstoffverbindungen weit flüchtiger sind, wie das Metall selbst. Die zahlreichen Funkenlinien des Thalliums jedoch sind auch bei den höchsten Temperaturen, die das Verbrennungsröhrnglas zuläßt, kaum wahrnehmbar. Dies Ergebnis ist insofern sehr interessant, als diese Linien bei Verwendung der Thalliumhalogenverbindungen, wie wir vorhin gezeigt haben, in glänzender Weise sichtbar sind. Wir müssen also hieraus schließen, daß wir bei Verwendung von Thalliumhalogenen und besonders des sehr leichtflüchtigen Thalliumfluorids unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen bei der gleichen Temperatur eine höhere Konzentration des freien Thalliums in der Gasphase erhalten können, als bei Verwendung von metallischem Thallium. Daß es sich hierbei nicht um Gleichgewichtsverhältnisse handeln kann, ist natürlich selbstverständlich.

Bei den nach dieser Methode hergestellten Natriumlampen treten sowohl die Haupt- wie die Nebenserien des Natriums in glänzender Weise auf. Bei den Kaliumlampen sind dagegen nur die Linien der Nebenserien vorhanden, und sowohl von der roten wie von der violetten Linie der Hauptserie habe ich trotz mehrfach wiederholter Versuche niemals auch nur eine Spur zu erkennen vermocht. Die Natriumlampe gibt ein glänzendes grünlichgelbes Licht. Die Farbe der Kaliumlampe hängt sehr von dem Dampfdruck des Kaliums ab und variiert von einem braunroten bis zu einem gelblichgrünen Ton. Auch die Schärfe der Kaliumlinien ist stark von dem Dampfdruck des Kaliums abhängig, und man kann deutlich beobachten, daß die Linien mit zunehmendem Druck unscharf und verbreitert werden. Beim Natrium wurde eine derartige Abhängigkeit der Schärfe der Linien von der Konzentration des Natriumdampfes bisher nicht beobachtet, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß Natrium einen beträchtlich geringeren Dampfdruck als Kalium besitzt.

Die Linien der Hauptserie des Kaliums, die in der Bunsenflamme ausschließlich sichtbar sind, sind also in dem Spektrum

der Kaliumvakuumlampe nicht wahrnehmbar; während umgekehrt die Nebenserien in diesem mit größter Deutlichkeit vorhanden sind. Hieraus geht hervor, daß die Haupt- und die Nebenserien des Kaliums verschiedene Entstehungsursachen besitzen, und im Zusammenhang mit den vorhergehenden Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Hauptserien des Kaliums Oxydlinien, die Nebenserien dagegen Metalllinien darstellen.

Es fragt sich alsdann jedoch, weshalb in dem Spektrum der Natriumvakuumlampe außer den Linien der Nebenserien auch die der Hauptserie und zwar, wie bemerkt werden muß, mit größter, die der Nebenserien noch übertreffender Deutlichkeit vorhanden sind. Es kommen hierbei folgende Momente in Betracht. Erstens die weit größere Empfindlichkeit der Natrium- gegenüber der Kaliumsauerstoffflammenreaktion, und zweitens, und das scheint mir das Ausschlaggebende zu sein, die geringere Flüchtigkeit des metallischen Natriums gegenüber dem metallischen Kalium bei wahrscheinlich ungefähr gleicher Flüchtigkeit der Oxyde beider Metalle. Der Schluß auf die Flüchtigkeit der Oxyde stützt sich darauf, daß die Kalium- und Natriumverbindungen in ihrer Mehrzahl ungefähr gleiche Schmelzpunkte besitzen.¹⁾ Daß das metallische Natrium einen viel geringeren Dampfdruck besitzt, als das metallische Kalium, konnte ich bei meinen Versuchen leicht daran erkennen, daß bei der Natriumröhre eine viel höhere Temperatur nötig war, wie bei einer Kaliumröhre, um eine gleiche Form der Entladung zu erzielen.²⁾ In der Natriumröhre wird also das Verhältnis der Oxyd- zu der Metallkonzentration für das deutliche Auftreten der Oxydlinien viel günstiger sein, wie in der Kaliumröhre. Mir scheint somit das Auftreten der *D*-Linie in der Natriumvakuumlampe doch mit der Auffassung verträglich zu

1) Landolt u. Börnstein, phys. chem. Tab. 3. Aufl. 1905.

2) Daß Natrium einen weit geringeren Dampfdruck wie Kalium besitzt, wird auch sehr anschaulich durch einen von N. E. Diacon herrührenden Versuch illustriert (Compt. rend. 55. p. 334. 1862). Wenn man nämlich Wasserstoff über ein in einem Rohr erhitztes Gemisch von Kalium und Natrium leitet, so erhält man beim Verbrennen des Wasserstoffs im Anfang nur die Kaliumlinien und erst später die Natriumlinien. Über die angewandten Mengenverhältnisse beider Metalle ist an der genannten Stelle leider nichts Näheres gesagt, doch wir werden wohl annehmen können, daß ungefähr gleiche Mengen verwandt wurden.

sein, daß die Nebenserien von K und Na von den Metallen selbst, die Hauptserien aber von ihren Oxyden herrühren. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch eine Beobachtung von Lenard¹⁾, daß im Alkaliflammenbogen die Nebenserien bevorzugt von dem Inneren, die Hauptserien dagegen bevorzugt von dem Mantel des Bogens emittiert werden, was wir darauf zurückführen würden, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Mantel eine weit größere wie im Innern des Bogens ist.

Die in dieser Arbeit zusammengestellten Versuche verfolgten in erster Linie den Zweck, einen Überblick über die Entstehungsursachen der Spektren zu erhalten, und sollen die Versuche sowohl mit anderen Elementen, wie auch besonders nach der quantitativen Seite hin fortgesetzt werden.

III.

Thermodynamisches.

Nach dem Vorgange von Kirchhoff und Bunsen wurden die Spektralerscheinungen allgemein als Temperaturstrahlung angesehen, bis besonders Pringsheim²⁾ hiergegen Bedenken erhob, weil vergleichende Messungen mit der Strahlung des schwarzen Körpers nach seiner Ansicht zu dem Resultat führen, daß alle ausgesprochen selektiven Spektralerscheinungen Abweichungen von den Kirchhoffschen Strahlungsgesetzen aufweisen, die bei reiner Temperaturstrahlung nicht vorhanden sein dürften. Pringsheim stellte daher die Ansicht auf, daß es sich bei den ausgesprochen selektiven Spektralerscheinungen nicht um eine Temperaturstrahlung, sondern um eine Strahlung handle, die in sich in jedem einzelnen Falle auf bestimmte Vorgänge zurückführen lasse. Zu dieser Anschauung wollen wir im folgenden Stellung nehmen. Es mag gestattet sein, hierbei den Gedankengang wiederzugeben, der mich zu dieser Arbeit veranlaßt hat. Da diese Gedanken in ihrem Ausgangspunkte auf ein heute noch strittiges Gebiet übergehen, so mag vorweg bemerkt werden, daß ich mir sehr wohl bewußt bin, daß die eventuelle Richtigkeit der sich ergebenden Folgerungen nicht unbedingt für die Richtigkeit des Ausgangspunktes sprechen muß, da man auch

1) Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 197. 1905.

2) l. c.

auf Grund einer falschen Theorie unter Umständen zu richtigen Folgerungen gelangen kann. Da man jedoch eine Theorie stets für diskutabel zu halten pflegt, wenn sie ein gewisses heuristisches Prinzip in sich birgt, so hoffe ich, daß die weiteren Ausführungen es gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn ich den von mir eingeschlagenen Gedankengang unverändert wiedergehe.

Der Ausgangspunkt liegt auf dem scheinbar sehr abseits stehendem Gebiete der Elektrochemie, und es handelt sich um die Feststellung der Bedingungen, die das Gleichgewicht darstellen zwischen einem elektrochemischen Ion in der Flüssigkeitsphase und dem zugehörigen neutralen Atom in der koexistierenden Gasphase, also z. B. zwischen den Natriumionen in einer wässrigen Lösung und dem in der koexistierenden Gasphase in einer gewissen endlichen Konzentration befindlichen neutralen Natriumdampf. Nach der heute herrschenden Auffassung ist dieses Gleichgewicht durch zwei Faktoren bedingt, nämlich durch das Verhältnis der Konzentrationen des betreffenden Stoffes in beiden Phasen und durch seine Affinität zu der elektrischen Ladung, die er nach der heutigen Auffassung als Ion in der Lösung besitzt. Es ist jedoch bisher kein Beweis erbracht worden, daß eine solche Affinität zu einer elektrischen Ladung wirklich vorhanden ist, und ich habe a. a. O.¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Annahme einer solchen Affinität zur Erklärung des gesamten Tatsacheninhaltes der Elektrochemie durchaus nicht notwendig ist. Es scheinen vielmehr die quantitativen Verhältnisse, soweit sie sich bis heute übersehen lassen, dafür zu sprechen, daß dieses Gleichgewicht einzig und allein durch die Konzentrationsverhältnisse in beiden Phasen bestimmt und daher vollständig durch das Henrysche Gesetz dargestellt wird.

Wenn dies aber der Fall wäre, und es ist zum mindesten keine Tatsache bekannt, die gegen eine solche Möglichkeit spräche, so würden hieraus drei wichtige Folgerungen resultieren. Erstens, daß es sich bei den Vorgängen in galvanischen Elementen um eine direkte Äußerung der freien Energie eines chemischen Vorganges als elektromagnetische handelt, und zweitens, daß die elektrochemischen Vorgänge von gewöhn-

1) Ann. d. Phys. 17. p. 285 u. 332. 1905; Zeitschr. f. Elektrochemie 11. p. 496. 1905.

lichen chemischen Vorgängen, z. B. den Verbrennungsvorgängen gasförmiger Stoffe im wesentlichen nur dadurch unterschieden sind, daß die letzteren irreversibel und ungeordnet, die ersteren aber reversibel und in einer gewissen durch das elektrolytische Lösungsmittel bedingten Ordnung verlaufen, die sich äußerlich dadurch kennzeichnet, daß an den beiden Elektroden äquivalente Mengen der miteinander reagierenden Stoffe in Lösung gehen oder abgeschieden werden. Aus diesen beiden Folgerungen ergibt sich als dritte, daß sich auch die freie Energie gewöhnlicher chemischer Vorgänge direkt als elektromagnetische äußern kann, wobei jedoch die elektromagnetische Energie entsprechend dem ungeordneten Charakter dieser Vorgänge nicht in der geordneten Form des elektrischen Stromes, sondern nur ungeordnet als elektromagnetische Strahlung erfolgen kann, jedoch ebenfalls in arbeitsfähiger Form, d. h. in der Weise, daß einem jeden bestimmten Vorgange bestimmte elektromagnetische Strahlen entsprechen.¹⁾

Diese drei Folgerungen lassen sich nun dahin zusammenfassen, daß ein jeder chemischer Vorgang der Änderung seiner freien Energie äquivalent arbeitsfähige elektromagnetische Energie erzeugt, und daß es nur von den äußeren Bedingungen des räumlichen und zeitlichen Verlaufes des chemischen Vorganges abhängt, ob sich die elektromagnetische Energie als elektrischer Strom oder als elektromagnetische Strahlung äußert. Eine solche Auffassung hat übrigens schon in verschiedener Fassung ihre Vorgänger gehabt. So hat man in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Ansicht vertreten, daß die chemische und

1) Nach dieser Auffassung bestehen zwischen den elektrochemischen und den gewöhnlichen chemischen Vorgängen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede in der äußeren Form, in der die Vorgänge verlaufen. Die absolute Ordnung oder Unordnung eines chemischen Vorganges wird natürlich nur im Grenzfalle erreicht, und es wird sich in der Regel um Fälle handeln, die bis zu einem gewissen Prozentsatz geordnet, zum anderen aber ungeordnet verlaufen. Doch ist z. B. der eine dieser Grenzfälle bei den gewöhnlichen galvanischen Elementen mit wässerigem Lösungsmittel mit großer und der andere bei den Flammen verbrennender Gase mit ziemlicher Annäherung erreicht. Bezüglich der Flammengase sei nur daran erinnert, daß auch bei ihnen eine gewisse Leitfähigkeit vorhanden ist, und daß in den Flammen auch Potentialdifferenzen zwischen dem oxydierenden Mantel und dem reduzierenden Inneren auftreten.

elektrische Energie identisch seien, wofür man später auch die Formulierung gewählt hat, daß die chemischen Verwandtschaftskräfte elektrischer Natur seien. Ebenso sieht man leicht, daß auch sehr nahe Beziehungen zur modernen Elektronentheorie vorhanden sind. Ein weiteres Eingehen auf diese Zusammenhänge würde an dieser Stelle jedoch zu weit vom eigentlichen Thema abführen.

Wenn im vorstehenden eine Strahlung bestimmter Wellenlänge oder eine selektive Strahlung kurzweg als arbeitsfähige Strahlung oder als eine Strahlung freier Energie bezeichnet ist, so liegt diesem weiter die Überlegung zugrunde, daß es nach dem zweiten Hauptsatze möglich ist, ein System, das aus einem Zustande unter Abgabe einer bestimmten Menge freier Energie in einen zweiten übergegangen ist, durch Zuführung der gleichen Menge freier Energie in den ersten Zustand zurückzusetzen, und daß ein System, das im schwingenden Zustande bestimmte Schwingungen aussendet, nach allgemeinen Resonanzbedingungen die gleichen Schwingungen im ruhenden Zustande absorbieren kann. Da nun nach dem Kirchhoffschen Gesetze ein jedes System die Strahlen, die es bevorzugt emittiert, auch bevorzugt absorbiert, so wäre eine solche Rückverwandlung durchaus nicht unwahrscheinlich, wenn es möglich wäre, die nach Erböbung der freien Energie des Systems sofort einsetzende Emission zu verbinden. Da letzteres praktisch nicht möglich ist, ist die Wiederherstellung des Ausgangszustandes nicht zu realisieren. Von diesem Gesichtspunkte ist die obige Auffassung der selektiven als einer arbeitsfähigen Strahlung anfechtbar. Ihre Berechtigung würde sich jedoch auch ohne einen solchen praktischen Beweis der reversiblen Umkehr erbringen lassen, wenn der Nachweis erbracht würde, daß die selektive Strahlung, die ein System aussendet, während es eine bestimmte Zustandsänderung erleidet, tatsächlich der veränderten freien Energie des Systems äquivalent ist. Ein solcher Nachweis wäre mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, ohne daß er jedoch undurchführbar erschiene.

Im Gegensatz zu dieser arbeitsfähigen selektiven Strahlung, die sich in jedem einzelnen Falle auf bestimmte Vorgänge zurückführen lassen müßte, die eine Änderung der freien Energie des Systems bedingen, würde die kontinuierliche Strahlung als

reine Temperaturstrahlung stehen, die stets von solchen Systemen ausgesandt werden müßte, die nur auf Grund zugeführter Wärme ansstrahlen und die während der Ausstrahlung keine Änderung ihrer freien Energie erleiden.

Bei kinetischer Betrachtungsweise kann man sich den Unterschied zwischen der sog. Chemiluminiszenz und der reinen Temperaturstrahlung ungefähr in folgender Weise plausibel machen. In chemischen Systemen, die sich im Gleichgewicht befinden, werden alle einzelnen Vorgänge in positivem und in negativem Sinne stets äquivalent verlaufen, d. h. z. B. daß in jedem Zeitmomente gleichviel Moleküle einer Verbindung zerfallen und wieder entstehen. In solchen Systemen wird daher die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vorhanden sein und auch während der Ausstrahlung erhalten bleiben. In Systemen, in denen kein Gleichgewicht vorhanden ist, werden dagegen, um bei dem Beispiel zu bleiben, daß der mögliche chemische Vorgang in der Bildung oder der Dissoziation einer Verbindung besteht, entweder mehr Moleküle zerfallen als entstehen, oder mehr entstehen als zerfallen. In derartigen Systemen kann daher keine Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vorhanden sein, sondern die Bewegungen werden stets bis zu einem gewissen Grade und in einem gewissen Sinne gleichförmig und geordnet verlaufen, und auf derartig geordnete Vorgänge würden wir das Auftreten selektiver Spektralerscheinungen zurückzuführen haben.

Es fragt sich nun, wie diese theoretischen Überlegungen sich zu den bekannten experimentellen Tatsachen verhalten, d. h. ob es möglich ist, einerseits darzutun, daß alle selektiven Spektralerscheinungen mit irgendwelchen bestimmten Vorgängen, die einer Änderung der freien Energie entsprechen, ursächlich verknüpft sind und andererseits zu zeigen, daß Systeme, in denen keine bestimmten Vorgänge erfolgen, auch nur kontinuierliche Spektralerscheinungen zeigen. Bevor wir zur Prüfung der Tatsachen übergehen, sei nur noch bemerkt, daß es von diesen Gesichtspunkten aus natürlich keinen Widerspruch in sich schließt, wenn ein System bei einer gegebenen Temperatur ein kontinuierliches Spektrum emittiert, obwohl es bei derselben Temperatur selektiv absorbiert. Wir würden

dann nur erwarten, daß das Emissionsspektrum eine reine Temperaturstrahlung ist, d. h. daß sich das System während der Ausstrahlung dauernd im chemischen Gleichgewicht befindet und keine Änderung seiner freien Energie erleidet, und daß dem selektiven Absorptionsspektrum im Gegensatz hierzu eine Störung des Gleichgewichtes und damit eine Zunahme der freien Energie des Systems entspricht. Wenn derartige Vorgänge übrigens nicht möglich wären, so wären photochemische Prozesse nur als katalytische Beschleunigungen freiwillig verlaufender Vorgänge, nicht aber als Umwandlungen von Strahlungsenergie in chemische Energie denkbar. Einer praktischen Aufspeicherung der Strahlungsenergie auf photochemischem Wege stehen allerdings große Schwierigkeiten entgegen, die besonders darin liegen, daß ein jedes System, dessen freie Energie durch Strahlungsabsorption vermehrt ist, das Bestreben hat, unter Abgabe der aufgenommenen freien Energie in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren, indem es die absorbierte Strahlung wieder emittiert. Wäre es möglich, diese Emissionsvorgänge zu verhindern, so würde eine Aufspeicherung von Strahlungsenergie durch photochemische Prozesse unbegrenzt möglich sein. Vor der Hand ist jedoch keine besondere Aussicht vorhanden, daß sich die Rückemission in bestimmten Fällen wirklich verhindern ließe.

Wenn wir nun ganz allgemein die Vorgänge betrachten, die eine Änderung der freien Energie eines Systemes bedingen, und die somit als Ursache selektiver Spektralerscheinungen in Frage kommen könnten, so können wir sie in zwei Gruppen teilen. Nämlich in solche, die zwischen zwei oder mehreren Atomen oder Molekülen verschiedener oder desselben Stoffes stattfinden, und die den Gegenstand der chemischen Verwandtschaftslehre bilden, und in solche, welche die inneren Umwandlungen eines einzelnen Stoffes betreffen, über die wir aber bisher kaum etwas Näheres wissen. Wir würden daher im folgenden den Nachweis führen müssen, daß Systeme, in denen sich während der Strahlenemission oder -absorption einer dieser beiden Typen von Vorgängen abspielt, stets selektive Spektralerscheinungen zeigen, und daß Systeme, in denen derartige Vorgänge nicht erfolgen, nur kontinuierliche Spektralerscheinungen geben.

Von diesen Überlegungen ausgehend, habe ich seinerzeit

zunächst die Untersuchung der Flammenspektren begonnen. Die Vorgänge, die in den Flammen die Hauptrolle spielen, sind Affinitätsvorgänge, und ich erkannte bald die Möglichkeit, daß die Bunsenflammenspektren in Oxydbildungen ihre Ursache haben konnten. Die Entscheidung über diese Möglichkeit mußten Versuche in Flammen bringen, in denen die Bildung der Oxyde ausgeschlossen war, und es ist im vorstehenden gezeigt worden, daß je nach den in den verschiedenen Flammen eintretenden verschiedenen Verbindungsvorgängen auch verschiedene Spektren erscheinen.

Neben diesen Affinitätsvorgängen können in den Flammen auch innere Umwandlungsvorgänge einzelner Elemente eine Rolle spielen, die wir uns wahrscheinlich als Umwandlungen zwischen mehreren Wertigkeitsstufen desselben Elementes vorstellen können. Das Auftreten solcher innerer Umwandlungen in einer Flamme wird um so mehr begünstigt, je größer die Temperaturdifferenzen in den einzelnen Flammen sind, und je größere Temperaturschwankungen somit ein Atom in der Zeit erleidet, in der es von den Flammengasen durch die verschiedenen Verbrennungszonen geführt wird. Bei gleicher äußerer Gestalt der einzelnen Flammen und gleicher Geschwindigkeit der Flammengase wachsen diese Temperaturdifferenzen zugleich mit der Maximaltemperatur, die in diesen Flammen erreicht wird. Daher werden Spektrallinien, die durch innere Umwandlungen einzelner Elemente verursacht werden, in den heißesten Flammen am leichtesten bemerkbar sein. Wir haben es vorhin wahrscheinlich gemacht, daß die Nebenserien der Alkalimetalle, die in der reinen Knallgasflamme bemerkbar werden, von den freien Alkalimetallen selbst herrühren. Wir können also auch hier zeigen, daß diese Spektrallinien gerade unter den Bedingungen auftreten, die für den Eintritt derartiger innerer Umwandlungen der Elemente die günstigsten sind.

Was die elektrisch erregten Spektren anbetrifft, so können wir auf elektrischem Wege ebenso wie auch durch alle anderen Methoden nur gasförmige Stoffe zur Emission ausgesprochen selektiver Spektren veranlassen. Da nun die Stromleitung in Gasen stets ein irreversibler Prozeß ist, so können wir ganz allgemein sagen, daß unter den Bedingungen, die zur Emission dieser Spektren führen, stets Vorgänge vor-

handen sind, die unter Abgabe freier Energie verlaufen. Es ist weiter offensichtlich, daß es keinen Sinn hat, den in Geisslerrohren leuchtenden Gasen eine bestimmte Temperatur zuzuschreiben oder bei ihnen von einem Temperaturluchten zu reden; denn da die einzelnen Moleküle durch die elektrischen Impulse einseitig gerichtete Beschleunigungen erfahren, so können diese Gase in keinem Falle eine ungeordnete Temperaturbewegung ausführen. Wir können nun annehmen, daß die Stromleitung in den einzelnen Stoffen vermittelnden Vorgänge unabhängig von ihrem Aggregatzustande sind, und gelangen somit zu dem Schlusse, daß diese Vorgänge nur dann Strahlenemission veranlassen, wenn sie irreversibel erfolgen, wie es wohl bei gasförmigen, nicht aber bei festen Stoffen der Fall ist. Wir haben vorhin bei den elektrisch erregten Spektren die beiden Fälle der elektrolytischen und der metallischen Stromleitung unterschieden, und es ist wohl wahrscheinlich, daß die Strahlenemission im ersteren Falle durch Affinitäts- im letzteren durch Umwandlungsvorgänge verursacht wird.

Wir sehen somit, daß die Methoden, die wir zur Erzeugung selektiver Spektren kennen, stets derart sind, daß bei ihnen freiwillig verlaufende Vorgänge nach einem der beiden obigen Typen erfolgen. Und wir wollen nunmehr zu zeigen versuchen, daß umgekehrt auch alle die Methoden, bei denen der Eintritt freiwillig verlaufender Vorgänge ausgeschlossen ist, bei denen ein Stoff daher nur auf Grund zugeführter Wärme Licht ausstrahlen kann, stets nur zur Emission kontinuierlicher Spektren führen. Um derartige Bedingungen zu realisieren, muß man dafür sorgen, daß erstens das Hinzudringen fremder Stoffe, die zu dauernden Reaktionen Anlaß geben könnten, ausgeschlossen ist, und daß zweitens das ganze System, dessen Strahlenemission man beobachtet, eine gleichförmige Temperatur besitzt, da Temperaturdifferenzen, die in einem System vorhanden sind, stets Vorgänge veranlassen, die unter Abgabe freier Energie erfolgen.

Am günstigsten liegen die Bedingungen für die Realisierung einer reinen Temperaturstrahlung, wenn man die betreffenden Stoffe in einem abgeschlossenen Rohr auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt. Da man den Sauerstoff jedoch nicht vollständig ausschließen kann, so führt diese

Methode bei Stoffen, wie den Alkalimetallen, die sehr lebhaft mit dem Sauerstoff reagieren, nicht ohne weiteres zu einem Resultat, das als reines Temperaturspektrum angesehen werden kann. Pringsheim hat nach dieser Methode jedoch von glühendem Lithiumdampf trotzdem ein vollständig kontinuierliches Spektrum erhalten,¹⁾ und Evershed konnte bei Natriumdampf ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum beobachten, in dem sich freilich die *D*-Linien deutlich abhoben.²⁾ Bei Stoffen, die mit dem Sauerstoff weniger lebhaft reagieren, fällt diese Zweideutigkeit jedoch fort, und Evershed³⁾ hat gefunden, daß Jod, Brom, Chlor, Schwefel, Selen und Arsen, die in abgeschlossenen Röhren erhitzt wurden, kontinuierliche Spektren ergaben.⁴⁾

Während diese Resultate unsere Erwartungen vollständig bestätigen, liegen in der Literatur noch zwei andere Arbeiten vor, die unter anderem von H. Kayser in seinem wertvollen Handbuche der Spektroskopie als Beweise dafür angesehen werden, daß auch reine Temperaturstrahlung zu selektiven Spektren führen kann. Die eine Arbeit rührt von H. Konen her und bezieht sich auf das Emissionsspektrum des Joddampfes.⁵⁾ Konen berichtet in dieser Arbeit: „Das Leuchten des Joddampfes beginnt bei etwa 550°, um so stärker, je dichter der Dampf; dann freilich mit kontinuierlichem Lichte. Banden sind nur bei Dichten unterhalb 1,4 (bez. auf Luft) zu bemerken und, da dann die Intensität des Spektrums sehr gering ist, sehr schwer zu sehen.“ Photographische Aufnahmen waren der Lichtschwäche wegen nicht möglich. Gegen die getroffene Versuchsanordnung läßt sich schwer etwas sagen; und auch das Resultat, daß bei größeren Dichten ein kontinuierliches Spektrum emittiert wird, ließe sich dahin deuten, daß mit zunehmenden Dichten allgemein eine Tendenz zur Ausbildung

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. 49. p. 354. 1893.

2) J. Evershed, Phil. Mag. 39. p. 460. 1895.

3) J. Evershed, l. c.

4) In Absorption liefert die Mehrzahl dieser Stoffe ein ausgesprochen selektives Spektrum. Daß in dieser Verschiedenheit der Emissions- und Absorptionsspektren kein Widerspruch gegen das Kirchhoffsche Gesetz zu liegen braucht, wenn nämlich heiden Spektren verschiedene Vorgänge entsprechen, ist schon vorhin dargelegt worden,

5) H. Konen, Wied. Ann. 65. p. 279 ff. 1898.

kontinuierlicher Spektren vorhanden ist. Trotzdem kann ich mich nur schwer entschließen, in dieser doch immerhin ziemlich subtilen Beobachtung einen bindenden Beweis für die Möglichkeit einer selektiven Temperaturstrahlung zu sehen.

Die andere Arbeit, auf die bisher auch wohl allgemein das größere Gewicht gelegt wurde, betrifft die Untersuchungen von Paschen über die Emissionsspektren von Kohlensäure und Wasserdampf.¹⁾ Die Gase wurden bei diesen Versuchen durch eine erhitzte Platinspirale geschickt, und die Beobachtung des Emissionsspektrums unmittelbar nach dem Ausströmen aus der Spirale vorgenommen. Nach den Angaben von Paschen selbst waren bei dieser Anordnung in der beobachteten, der Höhe des Spaltes entsprechenden Gasschicht sehr beträchtliche Temperaturdifferenzen vorhanden, die bei der angewandten höchsten Temperatur bis zu 500° betrugen. Mit derartigen Temperaturdifferenzen aber sind bei Kohlensäure und Wasserdampf chemische Umsetzungen natürlich unvermeidlich verbunden. Es wäre daher sehr interessant, das Aussehen der bei sorgfältiger Vermeidung chemischer Umsetzungen beobachteten Spektren dieser beiden Gase kennen zu lernen, da sich erst dann zeigen könnte, wie weit es sich bei den Paschen'schen Messungen um reine Temperaturstrahlung bzw. um Chemilumineszenz handelt.

Alles in allem scheint somit die Ansicht nicht unberechtigt zu sein, daß sich die selektiven Emissions- und Absorptionsspektren stets als Folgen von Vorgängen werden nachweisen lassen, die unter Abgabe bez. Aufnahme von freier Energie verlaufen. Die Bedingungen, unter denen Stoffe zur Lichtemission gelangen, sind freilich im allgemeinen nicht derart, daß entweder nur Temperaturstrahlung oder nur Chemilumineszenz stattfindet, sondern in der Regel wird es sich, wie auch bei den Flammen um eine gemischte Strahlung handeln. Daher wird es auch in vielen Fällen schwierig sein, anzugeben, welcher Teil der Strahlung auf die eine oder die andere Ursache zurückzuführen ist. Eine scharfe Grenze zwischen reiner Temperaturstrahlung und Chemilumineszenz aber wird sich auch aus dem Grunde nur äußerst schwierig ziehen lassen,

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893; 51. p. 1. 1894; 52. p. 209. 1894.

weil einerseits Temperaturdifferenzen in dem lichtemittierenden System in der Regel vorhanden sind, und diese ja stets den Ablauf irreversibler Vorgänge mit sich bringen und somit indirekt Chemilumineszenz veranlassen, und weil andererseits die chemischen Prozesse in der Regel unter Wärmeentwicklung verlaufen und dadurch indirekt Temperaturstrahlung veranlassen.

Zum Schluß seien ohne weiteren Kommentar noch einige wenige der bekannten Beobachtungen zusammengestellt, die zugunsten der im vorstehenden entwickelten Anschauung sprechen. Das Emissionsspektrum der Kohlenoxydflamme entspricht genau dem Absorptionsspektrum, das Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur zeigt.¹⁾ Schwefeldampf absorbiert bei niederen Temperaturen kontinuierlich, bei höheren Temperaturen, und zwar in den Gebieten, in denen sich die Dampfdichte stark zu ändern beginnt, tritt jedoch ein Bandenspektrum auf.²⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt das Absorptionsspektrum des Joddampfes: bei 15° sind noch keine Banden zu sehen; bei höherer Temperatur treten sie auf, um bei noch höherer zu verschwinden (nach Konen beginnt dieses oberhalb 700°), und ganz kontinuierliche Absorption zu hinterlassen.³⁾ Von den organischen Stoffen zeigen fast ausnahmslos nur diejenigen ein selektives Absorptionsvermögen, bei denen sich tautomere Umwandlungen entweder experimentell nachweisen lassen oder ihrer chemischen Konstitution nach doch wenigstens wahrscheinlich sind. Diese Regel ist so weitgehend, daß man vom chemischen Standpunkte in dem Vorhandensein selektiver Absorptionsspektren direkt einen Beweis für die Möglichkeit tautomerer Formen sieht.⁴⁾ Und in neuester Zeit ist gezeigt worden, daß das selektive Absorptionsvermögen von sich umwandelnden tautomeren Stoffen mit der sich in der Zeiteinheit umwandelnden Menge zunimmt, woraus direkt folgt, daß die selektive Absorption von den chemischen Vorgängen herrührt.⁵⁾

1) K. Angström, Wied. Ann. 36. p. 715. 1889.

2) D. Gernez, Compt. rend. 74. p. 803. 1872.

3) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, 3. p. 325. 1905.

4) Kayser, l. c. 3. p. 200.

5) Baly u. Desch, Journ. Chem. Soc. 85. p. 1029. 1904.

Zusammenfassung.

I. Historisches.

Kirchhoff und Bunsen haben ausschließlich in Sauerstoffflammen gearbeitet. Ihre Versuche führen daher nicht zu dem eindeutigen Resultat, daß die sogenannten Bunsenflammspektren Metallspektren sind, sondern sie lassen die Möglichkeit offen, daß diese Spektren Oxydspektren darstellen. Mitscherlich wird durch seine Versuche zur Erzeugung der Chloridspektren auf diese Möglichkeit aufmerksam. Bezüglich der Alkalimetalle entscheidet er sich jedoch auf Grund einiger besonderer Versuche, die wir freilich nicht als beweisend ansehen können, zugunsten der Kirchhoff-Bunsenschen Ansicht, die dann bis heute die herrschende geblieben ist.

II. Experimentelles.

1. In der praktisch wasserstofffreien Kohlenoxyd-Sauerstoffflamme treten dieselben Spektren auf wie in der wasserstoffreichen Bunsenflamme. Hieraus folgt, daß dem Wasserstoff oder der Hydroxylgruppe bei der Entstehung der Bunsenflammspektren keine quantitativ mitwirkende Rolle zukommen kann.

2. In der Chlorwasserstoffflamme zeigt kein Metall dasselbe Spektrum wie in der ungefähr gleichtemperierten Bunsenflamme. Die Alkalimetalle und Thallium geben in ihr überhaupt kein sichtbares Spektrum, während die Erdalkalimetalle, Kupfer und andere Schwermetalle in dieser Flamme besondere, für die Kombination Metall-Chlorflamme charakteristische Spektren geben.

3. Vergleichende Messungen der Leit- und Leuchtfähigkeiten, welche der trockenen Kohlenoxyd-Sauerstoff-, der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme durch Lithium-, Strontium- und Kupfersalze erteilt werden, zeigen, daß in allen drei Flammen ungefähr gleiche Dissoziationsverhältnisse vorhanden sind, und daß zwischen dem Leit- und Leuchtvermögen dieser Flammen keine Parallelität besteht.

4. Einige Versuche, von verdampften Verbindungen Absorptionsspektren zu erhalten, führten bisher zu keinem Resultat.

5. Die Kupferchlorür- oder -bromürspektren, das Calciumchlorid- oder andere Verbindungsspektren kann man auch erhalten, wenn man diese Salze in einem Geisslerrohr hinreichend erwärmt und elektrische Entladungen durch das Rohr gehen läßt. Von den Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Thalliums lassen sich in Übereinstimmung mit den Versuchen in der Chlorwasserstoffflamme auch nach dieser Methode keine sichtbaren, diesen Verbindungen angehörige Spektren erhalten.

6. Um reine Metallspektren der Alkalimetalle zu erhalten, wurden von Natrium und Kalium sog. Vakuumlampen hergestellt. Bei der Kaliumlampe bleiben die Linien der Hauptserie aus, während die der Nebenserie deutlich sichtbar sind. Bei der Natriumlampe treten dagegen sowohl die Linien der Hauptserie wie die der Nebenserien mit großer Intensität auf. Das verschiedene Verhalten der beiden Lampen läßt sich darauf zurückführen, daß zum Betrieb der Natriumlampe eine beträchtlich höhere Temperatur erforderlich ist, wie zum Betrieb der Kaliumlampe, und daß hierdurch die absolute Konzentration des Natriumoxyds in der Natriumlampe eine größere wie des Kaliumoxyds in der Kaliumlampe ist, wodurch das Auftreten der Oxydlinien in der Natriumlampe stark begünstigt ist.

7. Alles in allem machen diese Versuche es wahrscheinlich, daß die Hauptserien von K und Na und die grüne Linie des Thalliums Oxydspektren, die Nebenserien von K und Na, sowie die Finnenlinien des Thalliums dagegen Metalllinien darstellen. Eine solche Auffassung findet auch eine Stütze in der Lenardschen Arbeit über die Emissionszentren der Alkalispektren.

III. Thermodynamisches.

Es wurde dargelegt, daß sich die selektiven Emissions- und Absorptionsspektren als Folgen von Vorgängen auffassen lassen, welche unter Abgabe bez. Aufnahme von freier Energie verlaufen, und es wurde gezeigt, daß die bisher bekannten Tatsachen sich fast ausnahmslos in guter Übereinstimmung mit dieser Auffassung befinden.

Zum Schluß dieser Arbeit danke ich Hrn. Prof. Des Coudres herzlichst für das stete fördernde Interesse, das er mir schon seit langem bei meinen Arbeiten entgegengebracht hat, und für die vielen Anregungen, die ich schon während meiner Studentenzeit und in verstärktem Maße in den letzten Jahren von ihm empfangen habe. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Wiener für das freundliche Interesse, das er an dieser Arbeit genommen, und für seine liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er mir besonders während der ersten Zeit der Neugründung des theoretisch-physikalischen Institutes die Apparate seines Institutes zur Verfügung gestellt hat.

Leipzig, theoret.-physik. Institut, 2. Februar 1906.

(Eingegangen 7. Februar 1906.)



10. *Der Elster-Geitelsche Zerstreuungsapparat
und ein Versuch quantitativer absoluter
Zerstreuungsmessung;
von Harald Schering.¹⁾*

Elster und Geitel haben mit ihrem Zerstreuungsapparat²⁾ eine Fülle von Tatsachen auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität und Radioaktivität entdeckt und durch ihre ionentheoretische Erklärung³⁾ völlig neuen Anschauungen Bahn gebrochen. Mit dem sehr verbreiteten Apparat sind nun von verschiedenen Seiten eine große Anzahl von Zerstreuungsmessungen in der freien Atmosphäre ausgeführt, um quantitativ die Leitfähigkeit der Luft und ihre Abhängigkeit von den meteorologischen Elementen zu untersuchen. Zu *quantitativen* Messungen ist aber der Elster-Geitelsche Apparat nicht geeignet.

Der Zerstreuungsapparat besteht aus einem zylindrischen Zerstreuungskörper, der mit einem dünnen Stiele auf dem Blättchenträger eines Exnerschen Elektroskopes steht; er wird auf 130—150 Volt geladen, und der Spannungsabfall nach einer gewissen Zeit gemessen. Zum Schutz gegen elektrostatische Beeinflussung des Zerstreuungskörpers durch Schwankungen des Erdfeldes wird derselbe meist mit einem unten offenen geerdeten Schutzzylinder teils aus Blech, teils aus Drahtgeflecht überdeckt.

Nach dem Coulombschen Zerstreuungsgesetz ist der Ladungsverlust in der Zeiteinheit $d\epsilon/dt$ proportional der Ladung ϵ des Zerstreuungskörpers. Der „Zerstreuungskoeffizient“:

$$(1) \quad a = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{Z+C}{Z} \frac{dV}{V \cdot dt}$$

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation 1904.

2) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. 1. p. 11. 1899.

3) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. 1. p. 245. 1899; und H. Geitel: Über die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität. Braunschweig 1901.

ist demnach konstant, man kann nach der Zeit integrieren:

$$(2) \quad a = - \frac{Z + C}{Z} \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Dabei bedeutet V das Potential und Z die Kapazität des Zerstreuungskörpers, C die des Elektroskopes.

Ebert¹⁾ fand nun, daß bei dem Zerstreuungsapparat mit Schutzzyylinder „Sättigung“ des Stromes besteht, d. h. daß der Ladungsverlust in der Zeiteinheit *unabhängig* von der Ladung ist, so daß das Coulombsche Gesetz nicht gilt und der nach Formel (2) berechnete Zerstreuungskoeffizient bei hohen Spannungen kleiner ausfällt als bei niedrigen. Elster und Geitel²⁾ haben das bestätigt und vorgeschlagen, alle Messungen im gleichen Spannungsintervall auszuführen, um den Zerstreuungskoeffizienten als Vergleichsmaß beibehalten zu können. Ferner fanden sie, daß nur bis ins Einzelne gleich dimensionierte Apparate übereinstimmende Werte geben; mit Schutzzyylinder fällt der Zerstreuungskoeffizient bedeutend kleiner aus als ohne denselben; durch einen konstanten Reduktionsfaktor lassen sich, wie Gockel³⁾ nachwies, die Messungen mit und ohne Schutzzyylinder nicht aufeinander zurückführen. Die Angaben des Apparates scheinen nach einer Reihe täglicher Zerstreuungsmessungen von Elster und Geitel⁴⁾ in Wolfenbüttel und von Cuomo⁵⁾ auf Capri von der Windgeschwindigkeit abhängig zu sein. Vor allem weiß man nicht, wie die Angaben des Zerstreuungsapparates von der spezifischen Ionendichte und Geschwindigkeit der atmosphärischen Luft abhängen.⁶⁾

1) H. Ebert, *Terrestrial Magn. u. Atm. Electr.* 6. p. 101. 1901.

2) J. Elster u. H. Geitel, *Messungen der Elektrizitätszerstreuung in der freien Luft*. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 111. Abt. IIa p. 6. Juli 1902 und J. Elster u. H. Geitel, *Münchener Ber.* Heft II p. 223. 1903.

3) A. Gockel, *Luftelektrische Untersuchungen*. Kollekt. Freiburg. Fasc. 4. p. 7. 1902.

4) J. Elster und H. Geitel, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien* 111. Abt. IIa. Juli 1902.

5) V. Cuomo, *Nachrichten der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften* 1903. p. 104.

6) J. Elster u. H. Geitel, *Münchener Ber.* Heft II. p. 224. 1903.

In folgendem ist versucht worden, durch systematische Untersuchung Klarheit über die Vorgänge beim Zerstreuungsapparat zu erhalten und eine quantitative Messung des Leitvermögens der Luft zu ermöglichen.

Es wurde eine Anzahl „Charakteristiken“ des Zerstreuungsapparates unter den verschiedensten Bedingungen aufgenommen. Trägt man den Strom

$$\frac{d\epsilon}{dt} = (Z + C) \frac{dV}{dt}$$

als Ordinate, die Spannung V als Abszisse auf, so gibt Sättigungsstrom eine der Abszisse nahezu parallele Gerade, ein das Coulombsche Gesetz befolgender Strom, der im folgenden Ohmscher Strom genannt werden soll, da er ein Analogon des Stromes in Metallen und Elektrolyten ist, eine Gerade durch den Nullpunkt. Gleichzeitiges Vorhandensein beider Stromarten gibt eine gegen die Abszisse geneigte, nicht durch den Nullpunkt gehende Gerade. Der Abschnitt auf der Ordinatenachse gibt den ungefähren Betrag des Sättigungsstromes. Der Zerstreuungskoeffizient $\frac{Z+C}{Z} \frac{dV}{V \cdot dt}$ wird repräsentiert durch den Tangens des Neigungswinkels einer Geraden durch den Nullpunkt und den der jedesmaligen Spannung V entsprechenden Punkt der Charakteristik. Man sieht anschaulich, wie nur für den Ohmschen Strom der Zerstreuungskoeffizient einen definierten Sinn hat.

Die Messungen sind in folgender Weise angestellt: Das Potential wurde von Minute zu Minute — bei sehr langsamer Abnahme von 3 zu 3 oder von 5 zu 5 Minuten — abgelesen. Damit die Beobachtungsfehler nicht das Resultat verdeckten, wurde aus je zwei genügend weit auseinander liegenden Ablesungen der Differenzenquotient, z. B. $V_1 - V_5 / t_5 - t_1$ gebildet und dem mittleren Potentiale $V_1 + V_5 / 2$ zugeordnet. Als Zeiteinheit ist die Minute genommen, statt $d\epsilon/dt$ das proportionale dV/dt aufgetragen, V in Volt gemessen.

Das Elektroskop wurde mit der Elster-Geitelschen parallaxenfreien Spiegelskala — wegen Kurzsichtigkeit ohne die Lupe — abgelesen. Die Empfindlichkeit betrug zwischen 70—150 Volt für 10 Volt 1 mm Blättchenausschlag auf jeder Seite. Die Eichung wurde mit einem Präzisionsvoltmeter aus-

geführt. Der Elektrizitätsverlust im Elektroskop allein betrug nur 2—3 Volt pro Stunde, war also zu vernachlässigen.

A. Ohne Schutzzylinder.

Der Dreiecksfuß des Elektroskopes trägt einen 30 cm langen Stab, der zum Befestigen des Schutzzylinders dient, eine Änderung des Verlaufes der Charakteristik nach Entfernung des Stabes ließ sich bei der geringen Genauigkeit der Messung nicht erkennen.

- I. — Im Hof des physikalischen Institutes, mittelstarker Wind, mit Stab.
- II. + Im Praktikumzimmer, mit Stab.
- III. + Im Ostzimmer, gelüftet, ohne Stab.
- V. + In Hrn. Geheimrat Rieckes Privatlaboratorium, einige Tage nicht gelüftet, ohne Stab.
- VI. + Im Ostzimmer, 3 Tage nicht gelüftet, mit Stab.
- VII. + Im Ostzimmer gleich nach VI., mit Ventilator einen Luftstrom auf den Apparat gerichtet, mit Stab.

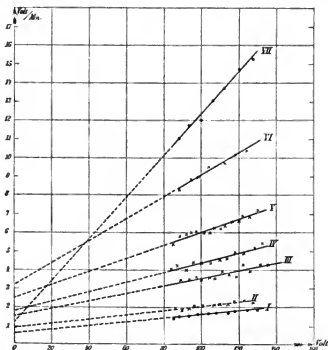


Fig. 1.

B. Mit Schutzzyylinder aus Blech.

- I. + Im Ostzimmer, gelüftet.
 II. - Im Hof des physikal. Instituts (gleich nach I. A. ohne Schutz).
 III. + Im Ostzimmer, 2 Tage nicht gelüftet.
 IV. + Im Ostzimmer, längere Zeit nicht gelüftet.
 V. + Im Ostzimmer, mit Ventilator, am Tage nach III. (die Messung gleich nach III. mit Ventilator wurde nur von 3 zu 3 Minuten ausgeführt und gibt nur wenige Punkte, dieselben liegen in gleicher Höhe wie die von V.), gleich nach VII. A. ohne Schutz.

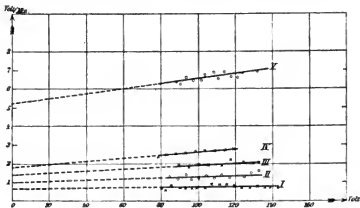


Fig. 2.

C. Mit Schutzzyylinder aus Drahtnetz.

(Maschenweite ca. 2 cm.)

- I. + Im optischen Zimmer, Luft mit Zigarrenrauch erfüllt.
 II. + Im Praktikumzimmer.
 III. + Im Praktikumzimmer mit Ventilator in 3 m Entfernung, gleich nach II.
 IV. Im Praktikumzimmer mit Ventilator in 1,2 m Entfernung, gleich nach III.
 V. Im optischen Zimmer mit Ventilator.

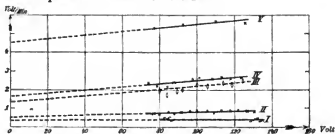


Fig. 3.

Aus diesen Charakteristiken ersieht man:

Die durch die beobachteten Punkte gelegten Geraden schneiden sämtlich die Ordinatenachse oberhalb des Nullpunktes. Der Strom ist bei dem Apparat ohne Schutz eine Superposition von Sättigungsstrom und Ohmschem Strom, bei dem Apparat mit Schutz aus Blech sowohl wie aus Drahtgeflecht im wesentlichen nur Sättigungsstrom.

Durch Luftbewegung wird bei allen drei Anordnungen die Stromstärke erheblich erhöht (vgl. A. VI. u. VII., B. III. u. V., C. II., III. u. IV.) bei dem Apparat ohne Schutz nimmt der Anteil des Ohmschen zu, der des Sättigungsstromes ab.¹⁾

Die Erscheinungen erklären sich in folgender Weise:

In einem dauernd gleichmäßig ionisierten Gase²⁾ wie die atmosphärische Luft stellt sich ein stationärer Zustand ein, eine bestimmte Zahl positiver und ebenso negativer Ionen sind im Kubikzentimeter des Gases vorhanden (natürliche spezifische Ionendichte); die in der Zeiteinheit entstehenden Ionen verschwinden in der Zeiteinheit durch Molisierung. Legt man an zwei Elektroden in dem Gase eine Spannungsdifferenz, so werden durch die elektrische Kraft Ionen an die Elektroden geführt. Ist das Feld schwach, so werden aus einem Kubikzentimeter nur sehr wenig Ionen im Vergleich zu den im Kubikzentimeter vorhandenen Ionen im Strom fortgeführt, der Gleichgewichtszustand wird nicht merklich gestört.

Der Strom durch die Flächeneinheit an jeder Stelle zwischen den Elektroden ist gleich der Summe der Produkte aus Ionenladung, spezifischer Ionendichte und spezifischer Ionengeschwindigkeit beider Ionenarten, d. h. der Leitfähigkeit, multipliziert mit der Feldstärke an der betreffenden Stelle. Die Ionendichte soll durch den Strom nicht beeinflusst werden, der Strom ist proportional der Feldstärke, also Ohmscher Strom.

Bei Steigerung des Feldes wird schließlich die Ionendichte

1) Der gestrichelte Teil der Geraden ist natürlich nicht eine Extrapolation der Charakteristik, die sich ja nach dem Nullpunkt zu krümmt, sondern nur ein Hilfsmittel zur näherungsweise Trennung von Ohmschem und Sättigungsstrom.

2) E. Riecke, Lehrbuch der Physik 2. p. 367—374. Leipzig 1902; J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 32—45. Leipzig 1902.

merklich verringert, es stellt sich ein merklich anderer Gleichgewichtszustand ein. Mit steigender Feldstärke nimmt infolge weiterer Verringerung der Ionendichte der Strom langsamer zu; es ist *unvollständig gesättigter* Strom. Ist das Feld sehr stark, so werden fast alle in der Zeiteinheit entstehenden Ionen im Strom in der Zeiteinheit fortgeführt, der Strom bleibt bei Steigerung der Feldstärke konstant; es ist *Sättigungsstrom*. Starkes und schwaches Feld sind natürlich relative Begriffe zu der Zahl der entstehenden Ionen.

Die Feldstärke nimmt bei gegebener Spannung mit wachsendem Elektrodenabstand ab. Bei dem Zerstreuungsapparat mit Schutz sind die Elektroden so nahe, daß Sättigungsstrom fließt. Schließt man den Schutzzylinder aus Blech auch unten, so erhält man nur einen außerordentlich geringen Sättigungsstrom, der proportional der Zahl der in dem Raume entstehenden Ionen ist; öffnet man wieder, so diffundieren aus der umgebenden Luft Ionen in den ionenarmen Raum und werden im Strome fortgeführt, es bleibt ein Konzentrationsgefälle erhalten, ein stationärer Diffusionsstrom stellt sich ein. Der Sättigungsstrom ist also im wesentlichen gleich diesem Diffusionsstrom in dem Schutzzylinder. Dasselbe ist bei dem Schutz aus Drahtnetz der Fall, nur daß bei diesem die Fläche, durch die die Ionen diffundieren können, größer ist. Der Strom war etwa doppelt so stark bei dem Schutzzylinder aus Drahtnetz als bei dem aus Blech.

Durch Luftbewegung werden mechanisch noch mehr Ionen in den Schutzzylinder geschafft, die durch das starke Feld an die Elektroden getrieben werden; deshalb steigt der Sättigungsstrom bei Luftbewegung erheblich.

Bei dem Zerstreuungsapparat ohne Schutz ist der untere Teil des Zerstreuungskörpers dem geerdeten Elektroskopgehäuse so nahe, daß dort Sättigungsstrom fließt, in den natürlich auch Ionen aus der umgebenden Luft diffundieren. Der obere Teil dagegen sendet seine Kraftlinien in den freien Raum, dort fließt Ohmscher Strom; zur Mitte des Zerstreuungskörpers fließt partiell gesättigter Strom. Die Ausdehnung der drei Gebiete kann man nicht näher angeben, sie variiert auch mit der Zahl der entstehenden Ionen. Bei großem Elektrodenabstand ist der Ionenstrom natürlich stärker als bei kleinem,

da in letzterem Falle die Ionendichte herabgesetzt und der die Ionen liefernde Raum kleiner ist; der Ohmsche Strom ist der stärkste mögliche. Man darf deshalb den Teil der Zerstreuungskörper, in den gesättigter und partiell gesättigter Strom fließen, nicht zu klein einschätzen.

Bei Luftbewegung nimmt die Stärke dieser beiden Stromarten zu, sie *verwandeln* sich sogar teilweise in Ohmschen Strom, wenn die Luftbewegung die natürliche Ionendichte in dem stromdurchflossenen Raume aufrecht erhalten kann.

Der Ohmsche Strom selbst kann durch Luftbewegung nicht stärker werden, was sich auch später experimentell bestätigt hat. Die Charakteristiken *A. VI.* und *VII.* zeigen, daß ein beträchtlicher Teil des gesättigten Stromes sich in Ohmschen Strom verwandelt hat.

Bei dem Zerstreuungsapparat ohne Schutz sind die Vorgänge so kompliziert, daß sich keine exakte Beziehung zwischen dem gemessenen Strom und der Ionendichte und Geschwindigkeit aufstellen läßt. Bei dem Zerstreuungsapparat mit Schutzzylinder ist der gemessene Strom gleich dem Diffusionsstrom, wenn der Iontentransport in den Schutzzylinder durch Luftbewegung ausgeschlossen ist. Das ist aber tatsächlich nicht realisierbar. Außerdem ist die Berechnung des Diffusionsstromes in ein elektrisches Feld außerordentlich schwierig.

Für quantitative Messungen ist daher der Elster-Geitelsche Apparat nicht geeignet. Bei der Diskussion qualitativer Messungen ist zu beachten, daß sowohl der Ohmsche Strom wie der Diffusionsstrom außer von der Ionendichte auch noch von der Ionengeschwindigkeit abhängt; das gilt namentlich im Hinblick auf die vielfach berechnete Größe $q = a_- / a_+$, die ein Maß des Überschusses der einen Ionenart über die andere geben soll. Für qualitative Messungen mit Schutzzylinder ist der von der Spannung unabhängige Sättigungsstrom

$$s = Z \cdot \frac{V_1 - V_2}{t_1 - t_2}$$

ein geeigneteres Vergleichsmaß als der Zerstreuungskoeffizient.

Der Ohmsche Strom ist proportional dem Leitvermögen, also der Größe, die für die Luftelektrizität von größtem Interesse ist. Zur Erzielung des Ohmschen Stromes ergeben sich

aus dem Vorhergehenden drei Möglichkeiten: Vergrößerung des Elektrodenabstandes, Verringerung der Spannung, hinreichend starke Luftbewegung. Ich versuchte auf dem ersten Wege mein Ziel zu erreichen.

Zu einem Vorversuch wurde der Zerstreuungskörper des Elster-Geitelschen Zerstreuungsapparates mit einem 50 cm langen Faden an einem Hartgummistabe im Zimmer frei aufgehängt. Auf dem Blättchenträger des Elektroskopes wurde ein Messingstäbchen mit einem Haken gesteckt, der nur wenige Millimeter aus der Öffnung des Elektroskopdeckels herausragte. Der Zerstreuungskörper wurde mit einem 0,14 mm dicken und 50 cm langen vertikal hängenden Kupferdraht mit diesem Haken verbunden. Nach den Charakteristiken A. war zu erwarten, daß in dem Zerstreuungskörper selbst Ohmscher Strom fließt. Da das Feld eines dünnen Drahtes durch Näherung einer zur Längsrichtung senkrechten Elektrode nur sehr wenig beeinflußt wird, so wird nur an einem kurzen Stück am untersten Ende nicht Ohmscher Strom fließen, vorausgesetzt, daß in einem dünnen Draht überhaupt Ohmscher Strom fließen kann.

Die Charakteristik D. I geht in der Tat durch den Nullpunkt. Es gilt also die Formel

$$a = - \frac{Z + S}{Z} \frac{\ln V_1 - \ln V_2}{t_2 - t_1}.$$

Die Kapazität Z , in die Ohmscher Strom fließt, also Zerstreuungskörper und Draht, läßt sich jetzt scharf von der übrigen Kapazität S , in die Sättigungsstrom fließt, also Elektroskop mit dem Messingstäbchen, trennen. Dieser Sättigungsstrom ist aber verschwindend klein. Nach einer Näherungsformel von K. R. Johnson¹⁾

$$c = \frac{l}{2 \ln \frac{l}{r}},$$

wo l die Länge und r der Radius des Drahtes ist, berechnet sich die Kapazität des 50 cm langen Drahtes auf 2,8 cm. Die Kapazität der dem Elektroskop zunächst gelegenen 2 cm

1) K. R. Johnson, Öfv. Svensk. Vet. Akad. Förh. 59. p. 53—56. 1902; ref. in Beibl. zu d. Ann. 27. p. 67,68. 1903.

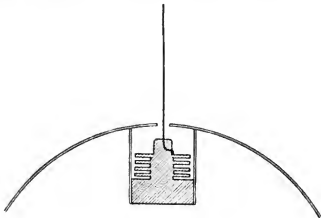
des Drahtes, in die vielleicht nicht mehr vollständig freier Strom fließt, beträgt also höchstens 0,2 cm. Der Fehler, den man dadurch begeht, daß man die Kapazität dieses Stückchens, in das ein etwas schwächerer Strom als der Ohmsche fließt, mit zu der zum Ohmschen Strom gehörigen Kapazität rechnet, liegt innerhalb der Fehlergrenze der Versuche. Nur auf diesem Stückchen Draht kann sich die Verwandlung von Sättigungsstrom, unvollständig gesättigtem Strom und freiem Strom abspielen. Als Trennungsstelle von *Z* und *S* ist also der Haken anzusehen.

Im folgenden wurden Kugeln von 5 und 10 cm Radius aus matt geätztem Zinkblech und ein 25 cm langer und 1,5 cm dicker Messingzylinder benutzt.

Die Isolation der Zerstreuungskörper erfolgte in nebenstehend gezeichneter Weise (Figg. 4 u. 5). Als Isolator ist wegen seiner größeren Festigkeit Hartgummi, nicht Bernstein genommen; durch Eindrehen sehr tiefer und schmaler Nuten¹⁾ ist der Weg auf der Oberfläche des Isolators in hohem Maße verlängert. Der Isolator ist in das Innere des Zerstreuungskörpers hineingelegt, um Beeinflussung der Kapazität des letzteren durch den Isolator zu vermeiden. Kraftlinien gehen nur in verschwindender Zahl durch den Isolator, derselbe wird also durch Ladung des Zerstreuungskörpers nicht polarisiert. Zugleich ist der Isolator gegen Belichtung und Staubfall geschützt, auch gegen Feuchtigkeit, da bei nach oben gerichteter Öffnung die schwere trockene Luft in dem Zerstreuungskörper bleibt. Ein durch eine Bohrung des Isolators gezogener und mit einem Knoten befestigter Seidenfaden geht frei durch ein 3—4 mm weites Loch in der Oberfläche des Zerstreuungskörpers, an diesem etwa 50 cm langen Seidenfaden wird der Zerstreuungskörper aufgehängt. Die Güte der Isolation wurde dadurch geprüft, daß die Zerstreuung im Zimmer bestimmt wurde, während durch Zigarrenrauch die Ionen in der Nähe des Zerstreuungskörpers sehr träge gemacht wurden; in 10 Minuten war kaum ein Ladungsverlust zu merken, allerdings ist dabei zu beachten, daß der Zigarrenrauch nicht direkt auf den Zerstreuungskörper geblasen werden darf, da sonst durch die Rauchteilchen eine geringe Ent-

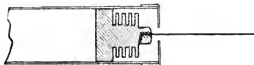
1) H. Schering, Phys. Zeitschr. 5. p. 451. 1904.

ladung erfolgt. Eine so isolierte Kugel (Fig. 4) von 5 cm Radius hat von November bis April auf einem Balkon des geophysikalischen Institutes gehangen; bei häufiger Benutzung und Prüfung versagte die Isolation niemals, trotzdem die Kugel zweimal einschneite.



Kugel, 5 cm Radius.

Fig. 4.



Zylinder, 25 cm lang.

Fig. 5.

Unten an der Kugel und in der Mitte des Zylinders war der Kopf einer Nähnadel eingelötet, an dem der dünne Draht befestigt wurde.

An dem Elektroskop wurden einige Änderungen ausprobiert¹⁾ (Fig. 6). Bei dem Einkleben neuer Blättchen war mir aufgefallen, daß die Bernsteinisolation meist stark elektrisch war und die anzuklebenden Blättchen kräftig anzog. Auch auf die Eichung wirkt eine Elektrisierung des Bernsteins

1) Das Elektroskop wurde mir von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig sehr entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt.

ungünstig ein. Um eine solche unschädlich zu machen und um überhaupt die Isolation dem elektrischen Felde zu entziehen, wurde der Bernstein ganz in den Fuß des Elektroskopes hineingelegt und der Blättchenträger nicht in den Bernstein eingeschraubt, sondern auf einen passenden Zapfen mit etwas Schellack aufge kittet. Man braucht bei den Messungen dann nicht die Polarisation des Isolators abzuwarten. Da das Elektroskop nicht mehr den schweren Zerstreuungskörper zu tragen hat, konnte eine größere Fläche des Bernsteins freigelassen

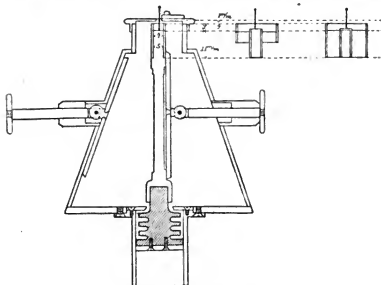


Fig. 6 ($\frac{2}{3}$ natürl. Größe).

und mit Nuten versehen werden. Ich befürchtete anfangs, daß der schmale Zwischenraum zwischen Blättchenträger und Elektroskopboden durch Härchen oder andere Verunreinigungen überbrückt werden könnte, doch ist dies nicht eingetreten. Mit dem Fuße des Elektroskopes kann man die Isolation und den Blättchenträger durch das Loch im Elektroskopboden herausziehen, was das Ankleben neuer Blättchen wesentlich erleichtert; die mit Wackskitt gedichteten Glasplatten des Gehäuses brauchen dabei nicht abgenommen zu werden.

Die Trapezform des Gehäuses ist deshalb gewählt, weil bei

ziemlich gleichem Abstand der Schutzbacken vom Blättchen-träger das Volumen nur die Hälfte von dem des zylindrischen Gehäuses beträgt, also nur die halbe Zahl der Ionen im Elektroskop entsteht.¹⁾ Der Deckel des Elektroskopes hat in der Mitte ein 2 mm weites Loch, durch das ein Aufsatz des Blättchenträgers mit einem Nähnadelkopf um 4 mm herausragt. Das Ohr ist auf einer Seite aufgefellt, so daß es einen feinen Haken bildet, in den der Verbindungsdraht mit einer kleinen Öse eingehakt wird. Die Kapazität des Elektroskopes beträgt bei dem kleinsten Aufsatz 2,8 cm, bei dem zweiten 8,8 cm, der dritte ist nicht benutzt worden. Der zweite Aufsatz diente dazu, die für die Zwecke der Untersuchung oft zu schnell erfolgende Zerstreuung zu verlangsamen. Der Ladungsverlust bei dem kleinsten Aufsatz beträgt in der Stunde 1,3 Volt, und wenn das Elektroskop längere Zeit ungeöffnet gestanden hat, noch weniger. Da das Elektroskop bis auf das kleine Loch im Deckel vollständig dicht geschlossen ist, hängen die Blättchen auch bei Wind ruhig.

Im folgenden sind einige Charakteristiken wiedergegeben:

D. Freier Zerstreuungskörper.

- I. Vorversuch (s. p. 182) mit dem frei aufgehängten Zerstreuungskörper des Elster-Geitelschen Zerstreuungsapparates in Hrn. Geheimrat Rieckes Privatlaboratorium.
- II. Zinkkugel von 10 cm Radius mit 60 cm Draht von 3,4 cm Kapazität im optischen Zimmer. Zweiter Aufsatz des Elektroskopes (8,8 cm).
- III. Dasselbe.

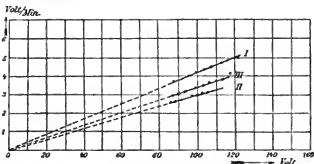


Fig. 7.

1) Im Hinblick auf die umständlichere Herstellung ist dieser Gewinn aber doch wohl zu gering.

Wie ersichtlich, gehen die Charakteristiken durch den Nullpunkt.

Der Zerstreuungskoeffizient muß dann von der Spannung unabhängig sein. Ein isoliert horizontal gespannter, 1,5 m langer und 0,14 mm dicker Draht als Zerstreuungskörper wurde daraufhin untersucht. Als Zerstreuungskoeffizient ist nur $\ln V_1 - \ln V_2/t_2 - t_1$ berechnet, der Kapazitätsfaktor ist nicht ermittelt:

t	V	$\ln V_1 - \ln V_2/t_2 - t_1$
3 ^h 30'	133,0	0,0392
35	109,5	
41	85,8	
4 ^h 44'	139,0	0,0430
49	112,2	
54	91,0	
5 ^h 38'	133,8	0,0354
43	112,2	
48	94,0	

Die Abweichungen liegen bei den kurzen Zeitintervallen innerhalb der Ablesungsfehler und treten auch in verschiedenem Sinne auf.

Diese Messungen sind aber doch nicht so genau, um entscheiden zu können, ob eine *geringe* Beeinflussung der Iondichte durch den Zerstreuungskörper stattfindet oder nicht, ob wirklich der stärkste mögliche Strom, der Ohmsche Strom, fließt. Durch Luftbewegung mußte sich darüber Klarheit schaffen lassen.

Riecke¹⁾ hat in einer theoretischen Untersuchung der Bahnen der Ionen in einem Luftstrom gegen eine geladene Kugel gefunden, daß die Zerstreuung auf der Kugel von der Luftbewegung unabhängig ist, wenigstens so lange, als die De-

1) E. Riecke, Beiträge zu der Lehre von der Lufterlektrizität: II. Über die Zerstreuung in gleichmäßig bewegter Luft. Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Klasse. Heft 1. 1903.

formation der Strömungslinien durch die Kugel vernachlässigt werden kann. Es müßte also für ruhige Luft sich derselbe Zerstreuungskoeffizient ergeben wie für bewegte, wenn bei ruhiger Luft wirklich freier Strom fließt. Wird dagegen durch den Zerstreuungskörper die Ionendichte bei ruhiger Luft verringert, so müßte der Zerstreuungskoeffizient mit der Luftbewegung so lange wachsen, bis die Ionendichte ihren natürlichen Wert erreicht hat, der Strom also freier Strom geworden ist, dann aber konstant bleiben. Für einen Draht ist die Abhängigkeit der Zerstreuung von der Luftbewegung theoretisch nicht untersucht. Tritt aber bei Luftbewegung keine Vergrößerung des Zerstreuungskoeffizienten ein, so fließt jedenfalls freier Strom in den Draht bei ruhiger Luft.

Untersucht wurde eine Zinkkugel von 10 cm Radius mit 60 cm langem Draht, und eine Zinkkugel von 5 cm Radius mit 60 cm Draht. Mit dem Ventilator wurde ein Luftstrom horizontal gegen die Kugeln geblasen.

Als Zerstreuungskoeffizient ist $\ln V_1 - \ln V_2/t_2 - t_1$ berechnet. Das Elektroskop wurde mit dem zweiten Aufsatz (8,8 cm) benutzt. Da sich mit dem Elektroskop $1/2$ Volt kaum noch sicher ablesen läßt, ist der Zerstreuungskoeffizient nur auf höchstens ± 2 Proz. genau.

1. Kugel von 10 cm Radius mit 60 cm Draht (3,4 cm).

	t	V	$\ln V_1 - \ln V_2/t_2 - t_1$
I. Ventilator in 2,5 m Entfernung	$\left\{ \begin{array}{l} 10^h 57' \\ 11 \quad 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 131,2 \\ 100,0 \end{array} \right.$	0,0542
	$\left\{ \begin{array}{l} 11 \quad 4 \\ \quad \quad 9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 132,2 \\ 102,5 \end{array} \right.$	
Ohne Ventilator			0,0504
II. Ventilator in 2,5 m Entfernung	$\left\{ \begin{array}{l} 11^h 20' \\ \quad \quad 24 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 133,9 \\ 79,3 \end{array} \right.$	0,130
	$\left\{ \begin{array}{l} 27 \\ 31 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 134,2 \\ 82,8 \end{array} \right.$	
Ohne Ventilator			0,120
Ventilator in 1 m Entfernung	$\left\{ \begin{array}{l} 37 \\ 41 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 127,0 \\ 75,6 \end{array} \right.$	0,130

2. Kugel von 5 cm Radius mit 60 cm Draht (3,4 cm).

	t	V	$\ln V_1 - \ln V_2 / t_1 - t_2$
I. Ohne Ventilator	{ 11 ^b 07'	{ 131,5 }	0,068
	{ 13 }	{ 87,5 }	
	{ 15 }	{ 142,0 }	0,071
	{ 20 }	{ 99,5 }	
	{ 22 }	{ 120,8 }	0,069
	{ 27 }	{ 85,5 }	
	{ 30 }	{ 134,2 }	0,074
	{ 35 }	{ 93,0 }	
	{ 38 }	{ 135,0 }	0,078
	{ 42 }	{ 98,5 }	
	{ 45 }	{ 184,2 }	0,082
	{ 49 }	{ 96,5 }	
II. Mit Ventilator	{ 10 ^b 16'	{ 142,2 }	0,077
	{ 21 }	{ 97,0 }	
	{ 23 }	{ 141,5 }	0,076
	{ 28 }	{ 97,0 }	
	{ 30 }	{ 132,3 }	0,075
	{ 35 }	{ 91,0 }	
	{ 38 }	{ 140,3 }	0,074
	{ 43 }	{ 97,2 }	

Der Zerstreuungskoeffizient ist bei der Kugel von 10 cm Radius mit 60 cm Draht bei bewegter Luft 8 Proz. größer als bei ruhender Luft, wächst aber bei Verstärkung der Luftbewegung nicht mehr. Der Zerstreuungskoeffizient bei der Kugel von 5 cm Radius mit 60 cm Draht ist unabhängig von der Luftbewegung.

Würde in den Draht nicht Ohmscher, sondern unvollständig gesättigter Strom fließen, so würde dieser bei der kleinen Kugel besonders sich bemerkbar machen, dieses ist aber nicht der Fall.

Der Unterschied im Verhalten der Kugel von 10 und von

5 cm Radius erklärt sich wohl dadurch, daß die 10 cm-Kugel dasselbe Feld hat, wie die 5 cm-Kugel bei der doppelten Spannung, und daß sie bei ihrer viermal größeren Oberfläche die Ionendichte durch Adsorption stärker beeinflußt.

In der erwähnten Arbeit hat Riecke den Strom in eine negativ geladene Kugel berechnet:

$$\delta c = 4 \pi \nu U c \overset{+}{N} \varepsilon,$$

der Zerstreuungskoeffizient ist also

$$a = 4 \pi \nu U \overset{+}{N} \varepsilon,$$

dabei bedeutet ν die Lichtgeschwindigkeit, U die spezifische Geschwindigkeit in elektromagnetischem Maße, $\overset{+}{N}$ die Ionendichte der positiven Ionen, ε die spezifische Ionenladung. Eine analoge Formel gilt für die negativen Ionen.

Dieselbe Formel für den Zerstreuungskoeffizienten bei einer Kugel in elektrostatischem Maße hatte Ebert¹⁾ in einer Betrachtung über die Berechtigung der Annahme des Coulombschen Zerstreuungsgesetzes vom ionentheoretischen Standpunkte berechnet:

$$a_- = 4 \pi p \varepsilon u$$

$$a_+ = 4 \pi n \varepsilon v,$$

dabei bedeutet u die spezifische Geschwindigkeit in elektrostatischem Maße, p die spezifische Ionendichte der positiven Ionen, v und n die analogen Größen für die negativen Ionen.

Allgemein ist, wenn an einer Stelle die Feldstärke F herrscht, der Ohmsche Strom durch die Flächeneinheit an dieser Stelle:

$$i = F(u p \varepsilon + v n \varepsilon),$$

also der Strom in ein Flächenstück ω des Zerstreuungskörpers:

$$i_\omega = \omega F_\omega (u p \varepsilon + v n \varepsilon);$$

nun ist an der Oberfläche:

$$F_\omega = 4 \pi \sigma = 4 \pi e_\omega / \omega,$$

wenn σ die elektrische Flächendichte und e_ω die auf der Fläche ω enthaltene Ladung ist. Also

$$i_\omega = 4 \pi e_\omega (u p \varepsilon + v n \varepsilon)$$

1) H. Ebert, *Terrestrial Magn. a. Atm. Electr.* 6. p. 98—102. Oktober 1901.

und der Zerstreuungskoeffizient

$$\alpha = i_{\omega} / e_{\omega} = 4 \pi (u p \epsilon + v n \epsilon).$$

Da das Elektroskop nur die Abnahme der Ladung der einen Elektrode, also nur den Strom der Ionen eines Vorzeichens angibt, so ist:

$$\alpha_{+} = 4 \pi v n \epsilon,$$

$$\alpha_{-} = 4 \pi u p \epsilon.$$

Berechnet man den Zerstreuungskoeffizienten für die Sekunde als Zeiteinheit und dividiert durch 4π , so erhält man das unipolare spezifische Leitvermögen λ der Luft in absolutem Maße.

Zur experimentellen Prüfung kann man die Größen $n \epsilon$ und $p \epsilon$ mit dem Ebertschen Ionenaspirator bestimmen, und aus einer gleichzeitigen Zerstreuungsmessung die spezifischen Ionengeschwindigkeiten berechnen; stimmen diese mit den sonst für feuchte Luft bestimmten Größen der Ionengeschwindigkeiten überein, so mißt der Zerstreuungsapparat tatsächlich das spezifische Leitvermögen der Luft.

Der zuerst benutzte Ionenaspirator hatte die von Ebert¹⁾ angegebenen Maße. Zur Bestimmung der Fördermenge des Aspirators war zwischen dem Zylinderkondensator und dem Aspirator ein in ein Rohr von gleicher Weite eingebautes Anemometer²⁾ dauernd eingesetzt, dessen Zählwerk sich für 437 ccm³⁾ durchgesaugte Luft um einen Teilstrich vorwärts bewegte. Leider wurde dadurch die Fördermenge des Aspirators auf 4,4 cbm in der Stunde herabgesetzt, so daß die zu einer Messung erforderliche Zeit, die bei dem gewöhnlichen Ebertschen Apparat schon recht groß ist, $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde betrug. Während dieser Zeit mußten mehrere der nur 10 Min. dauernden Zerstreuungsmessungen ausgeführt werden, die berechneten spezifischen Ionengeschwindigkeiten wurden deshalb recht ungenau. Es ergaben sich Werte zwischen 0,76 und 1,7 (cm/sec für 1 Feld von 1 Volt/cm). Doch läßt sich daraus erkennen, daß die Größenordnung richtig ist.

1) H. Ebert, Phys. Zeitschr. 2. p. 662. 1901.

2) Von der Firma Günther & Tegetmeyer.

3) Hrn. Prof. Dr. Lorenz spreche ich für die freundliche Überlassung der Mittel des technischen Institutes zu dieser Eichung meinen herzlichsten Dank aus.

Herr Dr. Gerdien hatte die Liebenswürdigkeit, mir seinen Aspirationsapparat,¹⁾ der einen sehr viel stärkeren Aspirator und einen größeren Zylinderkondensator hat, zur Verfügung zu stellen. Mit einem vorgesetzten Anemometer ohne Zählwerk²⁾ und mit minimaler Reibung wurde das Verhältnis der Fördermenge zur Tourenzahl des Aspirators bestimmt. Wurde der Aspirator alle 3 Minuten aufgezogen, so betrug seine durchschnittliche Fördermenge 8,6 lit/sec. Die Kapazität bestimmte ich durch Ladungsteilung mit einem Plattenkondensator, unter Berücksichtigung der Korrektur wegen der Dicke der Platten und der Kapazität des Verbindungsdrahtes bei zwei verschiedenen Plattenabständen zu 17,6 und 17,8 cm. Herr Dr. Gerdien hatte bei wiederholten Messungen nach einer genaueren Methode³⁾ 18,7 cm gefunden, also einen 5 Proz. größeren Wert. Dieser Wert ist zur Berechnung benutzt worden.

Die Bestimmung des Kapazitätsfaktors $(Z + S)/Z$ für den Zerstreuungsapparat wurde so ausgeführt, daß der Zerstreuungsapparat aufgeladen, dann mit einem auf einen Holzstab gekitteten Bernsteinstück der Draht ans dem Häkchen des Elektroskops ausgehakt, letzteres geerdet und dann der Draht wieder eingehakt wurde; das Verhältnis der Potentiale gibt den Kapazitätsfaktor. Die Messung wurde in einem mit Zigarrenrauch erfüllten Zimmer ausgeführt, um die Zerstreuung während der Messung zu verhindern, doch ergaben sich dieselben Werte bei schnellem Arbeiten auch bei gewöhnlicher Ionisation.

Die bei Benutzung des Ebert-Gerdienschen Aspirators gemachten Beobachtungen sind in folgendem zusammengestellt.

Es bedeuten:

- t die Beobachtungsdauer,
 v die abgelesenen Volt,
 E/cbm die Ladung im Kubikmeter Luft in elektrostatischem Maß = $10^6 \times p s$
 bez. $10^6 \times n s$,
 a der Zerstreuungskoeffizient pro Minute,
 λ das unipolare spezifische Leitvermögen der Luft = $u p s$ bez. $n n s$,
 U und V die spezifischen Ionengeschwindigkeiten in cm/sec für ein Feld von 1 Volt/cm = $\frac{1}{115} u$ bez. $\frac{1}{115} v$.

1) H. Gerdien, Phys. Zeitschr. 4. p. 632 ff. 1903.

2) H. Gerdien u. H. Schering, Phys. Zeitschr. 5. p. 297/98. 1904.

3) H. Gerdien, Phys. Zeitschr. 5. p. 294 ff. 1904.

I. 3. März 1904 auf dem Balkon des geophysikalischen Institutes.
Vormittags geringer Schneefall, schwacher Nordwind.

Ebert-Gerdiens Ionen- aspirator				Zerstreuungsapparat: Kugel, zweiter Aufsatz					
Vor- zeichen d. Ladung	t	v	E/cbm	t	v	a	$\frac{\lambda}{10^{-4} \times}$	Spez. Ionen- geschwin- digkeiten	
Vormittags	-	10 ^m 49 ^s	$\begin{Bmatrix} 154,0 \\ 123,0 \end{Bmatrix}$	0,440	10 ^m	$\begin{Bmatrix} 137,0 \\ 88,0 \end{Bmatrix}$	0,086	1,14	U = 0,87
	+	11 31	$\begin{Bmatrix} 155,5 \\ 131,0 \end{Bmatrix}$	0,326	10	$\begin{Bmatrix} 143,0 \\ 95,5 \end{Bmatrix}$	0,086	1,14	V = 1,17
Nachmittags	-	10 50	$\begin{Bmatrix} 167,5 \\ 151,0 \end{Bmatrix}$	0,234	12	$\begin{Bmatrix} 144,5 \\ 105,5 \end{Bmatrix}$	0,055	0,73	U = 1,04
	+	16 22	$\begin{Bmatrix} 151,0 \\ 130,0 \end{Bmatrix}$	0,197	15	$\begin{Bmatrix} 149,5 \\ 99,5 \end{Bmatrix}$	0,058	0,77	V = 1,80
	-	17 43	$\begin{Bmatrix} 162,0 \\ 132,0 \end{Bmatrix}$	0,260	17	$\begin{Bmatrix} 145,0 \\ 93,5 \end{Bmatrix}$	0,056	0,75	U = 0,95
	+	17 0	$\begin{Bmatrix} 172,0 \\ 152,0 \end{Bmatrix}$	0,180	16	$\begin{Bmatrix} 147,0 \\ 99,5 \end{Bmatrix}$	0,052	0,69	V = 1,28
	-	23 0	$\begin{Bmatrix} 168,0 \\ 135,5 \end{Bmatrix}$	0,217	22	$\begin{Bmatrix} 147,0 \\ 89,0 \end{Bmatrix}$	0,049	0,64	U = 1,00
	+	26 0	$\begin{Bmatrix} 156,5 \\ 130,0 \end{Bmatrix}$	0,157	10	$\begin{Bmatrix} 133,5 \\ 108,0 \end{Bmatrix}$	0,045	0,60	V = 1,27

II. 4. März 1904 auf dem Balkon des geophysikalischen Institutes.
Erdboden mit Schnee bedeckt, Windstille, im Tal Nebel, der allmählich stieg.

Ebert-Gerdiens Ionen- aspirator				Zerstreuungsapparat: Kugel, zweiter Aufsatz				
Vor- zeichen d. Ladung	t	v	E/cbm	t	v	a	$\frac{\lambda}{10^{-4} \times}$	Spez. Ionen- geschwin- digkeiten
-	20 ^m 17 ^s	$\begin{Bmatrix} 169,0 \\ 134,5 \end{Bmatrix}$	0,262	20 ^m	$\begin{Bmatrix} 142,5 \\ 89,0 \end{Bmatrix}$	0,050	0,67	U = 0,85
+	20	$\begin{Bmatrix} 170,0 \\ 143,0 \end{Bmatrix}$	0,207	20	$\begin{Bmatrix} 140,5 \\ 89,0 \end{Bmatrix}$	0,0485	0,63	V = 1,04
+	20 34	$\begin{Bmatrix} 142,5 \\ 114,5 \end{Bmatrix}$	0,212	20	$\begin{Bmatrix} 143,0 \\ 89,5 \end{Bmatrix}$	0,050	0,67	V = 1,05
+	20	$\begin{Bmatrix} 177,5 \\ 155,5 \end{Bmatrix}$	0,169	20	$\begin{Bmatrix} 141,5 \\ 99,5 \end{Bmatrix}$	0,0375	0,50	V = 0,99
+	30	$\begin{Bmatrix} 155,5 \\ 139,0 \end{Bmatrix}$	0,085	20	$\begin{Bmatrix} 141,5 \\ 109,5 \end{Bmatrix}$	0,0183	0,24	V = 0,96

III. 9. März 1904 im ungeheizten und gelüfteten Saal des
geophysikalischen Institutes.

Vor- zeichen d. Ladung	Ebert-Gerdien's Ionen- aspirator			Zerstreuungsapparat: Zylinder, erster Aufsatz				Spez. Ionen- geschwin- digkeiten
	t	v	E/cbm	t	v	a	$\frac{\lambda}{10^{-4} \times}$	
+	$20^{\circ}0'$	$\begin{Bmatrix} 174,5 \\ 138,0 \end{Bmatrix}$	0,273	10^m	$\begin{Bmatrix} 123,5 \\ 83,5 \end{Bmatrix}$	0,062	0,84	$V = 1,04$
				10	$\begin{Bmatrix} 125,0 \\ 83,0 \end{Bmatrix}$	0,064		
-	10	$\begin{Bmatrix} 171,0 \\ 148,0 \end{Bmatrix}$	0,352	10		0,077	1,02	$U = 0,96$
+	10 10	$\begin{Bmatrix} 155,0 \\ 135,5 \end{Bmatrix}$	0,294	10	$\begin{Bmatrix} 121,0 \\ 75,5 \end{Bmatrix}$	0,074	0,98	$V = 1,12$
-	10	$\begin{Bmatrix} 168,5 \\ 143,5 \end{Bmatrix}$	0,383	10	$\begin{Bmatrix} 127,0 \\ 75,5 \end{Bmatrix}$	0,082	1,09	$U = 0,95$
+	10	$\begin{Bmatrix} 182,5 \\ 162,5 \end{Bmatrix}$	0,306	10	$\begin{Bmatrix} 127,0 \\ 74,0 \end{Bmatrix}$	0,084	1,12	$V = 1,21$
-	10	$\begin{Bmatrix} 172,0 \\ 146,5 \end{Bmatrix}$	0,390	10	$\begin{Bmatrix} 125,0 \\ 70,5 \end{Bmatrix}$	0,092	1,22	$U = 1,03$
+	10	$\begin{Bmatrix} 161,0 \\ 127,5 \end{Bmatrix}$	0,513	10	$\begin{Bmatrix} 123,5 \\ 46,0? \end{Bmatrix}$	0,156?	2,08?	$V = 1,34?$
-	6	$\begin{Bmatrix} 166,0 \\ 145,5 \end{Bmatrix}$	0,523	6	$\begin{Bmatrix} 124,0 \\ 72,0 \end{Bmatrix}$	0,119	1,58	$U = 1,00$

Die so gewonnenen spezifischen Ionengeschwindigkeiten sind kleiner als 1,5 bez. 1,3, die durch Laboratoriumversuche für feuchte Luft bestimmten Werte, die aber Gerdien¹⁾ auch in der freien Atmosphäre gefunden hat. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der negativen Ionen zu der der positiven ist richtig. Bei der Reihe II sind die Geschwindigkeiten erheblich kleiner als die mit derselben Anordnung am Tage vorher bei derselben Leitfähigkeit von 0,6—0,7 in der Reihe I gefundenen, während die Werte einer Reihe innerhalb der Meßgenauigkeit von einigen Prozent sich regelmäßig aneinander anschließen. Danach scheinen also die Ionengeschwindigkeiten veränderlich zu sein. Mache und v. Schweidler²⁾ haben im September 1904 in der freien Atmosphäre nach der Macheschen

1) H. Gerdien, Phys. Zeitschr. 4. p. 633. 1903.

2) H. Mache u. E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. 6. p. 71. 1905.

Methode ganz erheblich variierende Ionengeschwindigkeiten gemessen, im allgemeinen von der Größe der hier gefundenen.

Die Zerstreuungskoeffizienten sind ganz erheblich größer, als die im allgemeinen mit dem Elster-Geitelschen Apparat gemessenen, die Beobachtungsdauer fällt deshalb sehr viel kürzer aus, — hier wurde sie durch Verdreifachung der Elektroskopkapazität absichtlich verlängert — die Anordnung eignet sich besonders zur Messung der Variationen der Leitfähigkeit. Sie hat leider den großen Nachteil, daß sie zu Messungen unter freiem Himmel des Aufbaues eines ziemlich großen Schutzdaches bedarf. Bei später ausgeführten Registrierungen der Leitfähigkeit, über die noch berichtet werden wird, wurde ein dünner Draht von mehreren Metern Länge als Zerstreuungskörper horizontal in der Mitte eines aus Pfählen und weitmaschigem Drahtnetz hergestellten Ganges von ca. 2 m Höhe und 1,60 m Breite ausgespannt.

Hrn. Geheimrat Riecke spreche ich für die Anregung zu der im physikalischen Institut ausgeführten Arbeit und für sein dauerndes Interesse an den Fortschritten derselben meinen ehrerbietigsten Dank aus. Den Herren Dr. Stark und Dr. Gerdien danke ich bestens für ihre freundliche Unterstützung; ferner bin ich Hrn. Prof. Wiechert zu Dank verpflichtet, daß ich als Assistent im geophysikalischen Institut die Arbeit beenden konnte.

(Eingegangen 19. Februar 1906.)

11. *Erwiderung; von W. Voigt.*

Hr. Pocklington¹⁾ hat in einer kurzen Notiz einen Einwand gegen eine von mir (beiläufig) gemachte Bemerkung erhoben.

Ich habe erwähnt²⁾, daß das frühere Drudesche Erklärungssystem der natürlichen Aktivität, das im wesentlichen mit dem von Hrn. Pocklington benutzten übereinstimmt, für hemimorphe Kristalle die Möglichkeit verschiedener Geschwindigkeiten in entgegengesetzten Richtungen zuläßt. Ich habe betont, daß jene Erklärungssysteme der Energiegleichung nicht entsprechen, während das von mir vorgeschlagene (mit dem Drudeschen neuen System wesentlich übereinstimmende) diesen Übelstand nicht besitzt, — sowie daß die letzteren Systeme das befremdliche Resultat für hemimorphe Kristalle nicht liefern. Hr. Pocklington bemerkt, daß sein Erklärungssystem verschiedene Geschwindigkeiten in entgegengesetzten Richtungen nicht zulasse.

Die Meinungsverschiedenheit beruht meines Erachtens darauf, daß man die genannten Erklärungssysteme in einem weiteren und in einem engeren Sinne fassen kann, und daß, je nachdem man das eine oder das andere tut, gewisse Sätze verschiedene Form annehmen. Ich will dies im folgenden kurz darlegen.

Die Aktivität tritt in solchen Kristallen auf, deren Symmetrie lineäre Beziehungen zwischen den Komponenten (X, Y, Z) eines polaren und denjenigen (A, B, C) eines axialen Vektors zuläßt. Die neun Konstanten $a_{\alpha\beta}$ der Beziehungen

$$(1) \quad X = a_{11} A + a_{12} B + a_{13} C, \dots$$

bestimmen zusammen ein Tensortripel und einen Vektor. Wie ich gezeigt habe, ist der Vektor ohne Einfluß auf die Er-

1) H. C. Pocklington, Ann. d. Phys. 19. p. 439. 1906.

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 18. p. 668. 1905.

scheinungen, an die man bei dem Namen der Aktivität zunächst denkt, also auf elliptische Polarisierung der fortgepflanzten Wellen und auf die Drehung der Polarisierungsebene. Man kann daher, wenn man will, jenen Vektor überhaupt außer acht lassen, und dies geschieht, indem man

$$(2) \quad a_{23} = a_{32}, \quad a_{31} = a_{13}, \quad a_{12} = a_{21}$$

setzt.

Soweit ich sehe, liegt diese Verfügung den durchgeführten Rechnungen des Hrn. Pocklington¹⁾ zugrunde.

Indessen ist zunächst kein Grund vorhanden, an der Realität des mit dem allgemeinen Ansatz (1) gegebenen Vektors zu zweifeln; führt man also demgemäß die Beziehungen (2) nicht ein, so ergeben sich die von mir signalisierten Resultate.

Um dies kurz zu zeigen, knüpfe ich an die Formeln (16) und (17) meiner früheren Arbeit an und unterscheide nur die durch die älteren Theorien eingeführten Parameter der Aktivität durch die Bezeichnung d_{kk} von den durch die neueren *hinzugefügten* δ_{kk} . Ferner beschränke ich mich, da es sich nur um die prinzipielle Frage handelt, auf den einfachsten Fall eines einachsigen hemimorphen Kristalles und einer längs der ausgezeichneten Hauptachse fortgepflanzten Welle; es ist dann in den genannten Formeln

$$\begin{aligned} \Theta_{11} = \Theta_{22} = \Theta, \quad d_{11} = d_{22} = 0, \quad d_{12} = -d_{21} = d, \\ \delta_{11} = \delta_{22} = 0, \quad \delta_{12} = -\delta_{21} = \delta, \end{aligned}$$

und die Gleichungen nehmen die Form an

$$\begin{aligned} X &= \mathfrak{X} \Theta + \partial \mathfrak{B}' d, & Y &= \mathfrak{Y} \Theta - \partial \mathfrak{X}' d, \\ A &= \mathfrak{A} + \partial \mathfrak{Y}' \delta, & B &= \mathfrak{B} - \partial \mathfrak{X}' \delta. \end{aligned}$$

Hinzu kommt

$$\mathfrak{X} = \nu B, \quad \mathfrak{Y} = -\nu A, \quad \mathfrak{A} = -\nu X, \quad \mathfrak{B} = \nu X,$$

wobei ν den komplexen Brechungsindex bezeichnet.

Bei Beschränkung auf die in d und δ lineären Glieder folgt hieraus

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}(1 - \nu^2 \Theta) &= \partial \nu \mathfrak{B}'(d - \delta), \\ \mathfrak{A}(1 - \nu^2 \Theta) &= \partial \nu \mathfrak{X}'(d - \delta), \end{aligned}$$

1) H. C. Pocklington, Phil. Mag. (6) 2. p. 361. 1901.

womit die von mir gemachte Behauptung bereits bewiesen ist, denn für ν ergeben sich aus diesen Formeln übereinstimmend zwei Werte von entgegengesetztem Vorzeichen, aber nicht gleicher Größe. Zugleich tritt deutlich hervor, wie die Werte der Parameter δ_{hk} bez. δ den Charakter der Zusatzglieder veränderten. Die von mir aus energetischen Prinzipien gefolgerte Beziehung $d = \delta$ läßt $\nu = \pm 1/\sqrt{\theta}$ werden, also die Ungleichwertigkeit entgegengesetzter Richtungen verschwinden. Ist d nicht gleich δ , so tritt die Differenz $d - \delta$ in einem Glied auf, das einer Absorptionskraft entspricht.

Göttingen, Februar 1906.

(Eingegangen 10. März 1906.)

**12. Zur Theorie
der Lichterzeugung und Lichtabsorption;
von A. Einstein.**

In einer letztes Jahr erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Maxwellsche Theorie der Elektrizität in Verbindung mit der Elektronentheorie zu Ergebnissen führt, die mit den Erfahrungen über die Strahlung des schwarzen Körpers im Widerspruch sind. Auf einem dort dargelegten Wege wurde ich zu der Ansicht geführt, daß Licht von der Frequenz ν lediglich in Quanten von der Energie $(R/N)\beta\nu$ absorbiert und emittiert werden könne, wobei R die absolute Konstante der auf das Grammolekül angewendeten Gasgleichung, N die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammolekül, β den Exponentialkoeffizienten der Wienschen (bez. der Planckschen) Strahlungsformel und ν die Frequenz des betreffenden Lichtes bedeutet. Diese Beziehung wurde entwickelt für einen Bereich, der dem Bereich der Gültigkeit der Wienschen Strahlungsformel entspricht.

Damals schien es mir, als ob die Plancksche Theorie der Strahlung²⁾ in gewisser Beziehung ein Gegenstück bildete zu meiner Arbeit. Neue Überlegungen, welche im § 1 dieser Arbeit mitgeteilt sind, zeigten mir aber, daß die theoretische Grundlage, auf welcher die Strahlungstheorie von Hrn. Planck ruht, sich von der Grundlage, die sich aus der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie ergeben würde, unterscheidet, und zwar gerade dadurch, daß die Plancksche Theorie implizite von der eben erwähnten Lichtquantenhypothese Gebrauch macht.

In § 2 der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der Lichtquantenhypothese eine Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreuung hergeleitet.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 561. 1901.

§ 1. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Lichtquanten.

In § 1 meiner oben zitierten Arbeit habe ich gezeigt, daß die Molekulartheorie der Wärme zusammen mit der Maxwell'schen Theorie der Elektrizität und Elektronentheorie zu der mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Formel für die Strahlung des schwarzen Körpers führt:

$$(1) \quad \varrho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^3}{L^3} T.$$

Hierbei bedeutet ϱ_ν die Dichte der Strahlung bei der Temperatur T , deren Frequenz zwischen ν und $\nu + 1$ liegt.

Woher kommt es, daß Hr. Planck nicht zu der gleichen Formel, sondern zu dem Ausdruck

$$(2) \quad \varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

gelangt ist?

Hr. Planck hat abgeleitet¹⁾, daß die mittlere Energie E_ν eines Resonators von der Eigenfrequenz ν , der sich in einem mit ungeordneter Strahlung erfüllten Raume befindet, durch die Gleichung

$$(3) \quad E_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \varrho_\nu$$

gegeben ist. Damit war das Problem der Strahlung des schwarzen Körpers reduziert auf die Aufgabe, E_ν als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Die letztere Aufgabe aber ist gelöst, wenn es gelingt, die Entropie eines aus einer großen Anzahl im dynamischen Gleichgewicht sich befindender, miteinander in Wechselwirkung stehender, gleich beschaffener Resonatoren von der Eigenfrequenz ν zu berechnen.

Die Resonatoren denken wir uns als Ionen, welche um eine Gleichgewichtslage geradlinige Sinusschwingungen auszuführen vermögen. Bei der Berechnung dieser Entropie spielt die Tatsache, daß die Ionen elektrische Ladungen besitzen, keine Rolle; wir haben diese Ionen einfach als Massenpunkte (Atome) aufzufassen, deren Momentanzustand durch ihre momentane Abweichung x von der Gleichgewichtslage und

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.

durch ihre Momentangeschwindigkeit $dx/dt = \xi$ vollkommen bestimmt ist.

Damit bei thermodynamischem Gleichgewicht die Zustandsverteilung dieser Resonatoren eine eindeutig bestimmte sei, hat man anzunehmen, daß außer den Resonatoren frei bewegliche Moleküle in beliebig kleiner Zahl vorhanden seien, welche dadurch, daß sie mit den Ionen zusammenstoßen, Energie von Resonator zu Resonator übertragen können; die letzteren Moleküle werden wir bei Berechnung der Entropie nicht berücksichtigen.

Wir könnten E_r als Funktion der Temperatur aus dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz ermitteln und würden dadurch zu der ungültigen Strahlungsformel (1) gelangen. Zu dem von Hrn. Planck eingeschlagenen Wege wird man in folgender Weise geführt.

Es seien $p_1 \dots p_n$ geeignet gewählte Zustandsvariable¹⁾, welche den Zustand eines physikalischen Systems vollkommen bestimmen (z. B. in unserem Falle die Größen x und ξ sämtlicher Resonatoren). Die Entropie S dieses Systems bei der absoluten Temperatur T ist dargestellt durch die Gleichung²⁾:

$$(4) \quad S = \frac{H}{T} + \frac{R}{N} \lg \int e^{-\frac{H}{kT}} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei \bar{H} die Energie des Systems bei der Temperatur T , H die Energie als Funktion der $p_1 \dots p_n$ bedeutet, und das Integral über alle möglichen Wertkombinationen der $p_1 \dots p_n$ zu erstrecken ist.

Besteht das System aus sehr vielen molekularen Gebilden — und nur in diesem Falle hat die Formel Bedeutung und Gültigkeit, so tragen nur solche Wertkombinationen der $p_1 \dots p_n$ merklich zu dem Werte des in S auftretenden Integrales bei, deren H sehr wenig von \bar{H} abweicht.³⁾ Berücksichtigt man dies, so ersieht man leicht, daß bis auf Vernachlässigbares gesetzt werden kann:

$$S = \frac{R}{N} \lg \int_{\bar{H}}^{H + \Delta H} dp_1 \dots dp_n,$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

2) l. c. § 6.

3) Folgt aus § 3 und § 4 l. c.

wobei ΔH zwar sehr klein, aber doch so groß gewählt sei, daß $R \lg(\Delta H)/N$ eine vernachlässigbare Größe ist. S ist dann von der Größe von ΔH unabhängig.

Setzt man nun die Variablen x_a und ξ_a der Resonatoren an Stelle der $dp_1 \dots dp_n$ in die Gleichung ein und berücksichtigt man, daß für den α^{ten} Resonator die Gleichung

$$\int_{E_a}^{E_a + \Delta E_a} d x_a d \xi_a = \text{konst. } d E_a$$

gilt (da E_a eine quadratische, homogene Funktion von x_a und ξ_a ist), so erhält man für S den Ausdruck:

$$(5) \quad S = \frac{R}{N} \lg W,$$

wobei

$$(5a) \quad W = \int_H^{H + \Delta H} d E_1 \dots d E_n$$

gesetzt ist.

Würde man S nach dieser Formel berechnen, so würde man wieder zu der ungültigen Strahlungsformel (1) gelangen. Zur Planckschen Formel aber gelangt man, indem man voraussetzt, daß die Energie E_a eines Resonators nicht jeden beliebigen Wert annehmen kann, sondern nur Werte, welche ganzzahlige Vielfache von ϵ sind, wobei

$$\epsilon = \frac{R}{N} \beta \nu.$$

Setzt man nämlich $\Delta H = \epsilon$, so ersieht man sofort aus Gleichung (5a), daß nun W bis auf einen belanglosen Faktor gerade in diejenige Größe übergeht, welche Hr. Planck „Anzahl der Komplexionen“ genannt hat.

Wir müssen daher folgenden Satz als der Planckschen Theorie der Strahlung zugrunde liegend ansehen:

Die Energie eines Elementarresonators kann nur Werte annehmen, die ganzzahlige Vielfache von $(R/N)\beta\nu$ sind; die Energie eines Resonators ändert sich durch Absorption und Emission sprunghaft, und zwar um ein ganzzahliges Vielfache von $(R/N)\beta\nu$.

Diese Voraussetzung involviert aber noch eine zweite, indem sie im Widerspruch steht mit der theoretischen Grundlage, aus der heraus Gleichung (3) entwickelt ist. Wenn die Energie eines Resonators sich nur sprungweise ändern kann, so kann nämlich zur Ermittlung der mittleren Energie eines in einem Strahlungsraum befindlichen Resonators die übliche Theorie der Elektrizität nicht Anwendung finden, da diese keine *ausgezeichneten* Energiewerte eines Resonators kennt. Es liegt also der Planckschen Theorie die Annahme zugrunde:

Obwohl die Maxwellsche Theorie auf Elementarresonatoren nicht anwendbar ist, so ist doch die *mittlere* Energie eines in einem Strahlungsraume befindlichen Elementarresonators gleich derjenigen, welche man mittels der Maxwellschen Theorie der Elektrizität berechnet.

Der letztere Satz wäre ohne weiteres plausibel, wenn in allen Teilen des Spektrums, die für die Beobachtung in Betracht kommen, $\epsilon = (R/N)\beta\nu$ klein wäre gegen die mittlere Energie \mathcal{E} , eines Resonators; dies ist aber durchaus nicht der Fall. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel ist nämlich $e^{\beta\nu/T}$ groß gegen 1. Man beweist nun leicht, daß nach der Planckschen Strahlungstheorie \mathcal{E}/ϵ innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel den Wert $e^{-\beta\nu/T}$ hat; \mathcal{E} ist also weit kleiner als ϵ . Es kommt also überhaupt nur wenigen Resonatoren ein von Null verschiedener Wert der Energie zu.

Die vorstehenden Überlegungen widerlegen nach meiner Meinung durchaus nicht die Plancksche Theorie der Strahlung; sie scheinen mir vielmehr zu zeigen, daß Hr. Planck in seiner Strahlungstheorie ein neues hypothetisches Element — die Lichtquantenhypothese — in die Physik eingeführt hat.

§ 2. Eine zu erwartende quantitative Beziehung zwischen Lichtelektrischer Zerstreung und Voltaeffekt.

Ordnet man die Metalle nach ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit in eine Reihe, so erhält man bekanntlich die Voltasche Spannungsreihe, wobei die Metalle desto lichtempfindlicher sind, je näher sie dem elektropositiven Ende der Spannungsreihe liegen.

Man begreift diese Tatsache bis zu einem gewissen Grade unter alleiniger Zugrundelegung der Annahme, daß die die wirksamen Doppelschichten erzeugenden, hier nicht zu untersuchenden Kräfte nicht an der Berührungsfläche zwischen Metall und Metall, sondern an der Berührungsfläche zwischen Metall und Gas ihren Sitz haben.

Jene Kräfte mögen an der Oberfläche eines an ein Gas angrenzenden Metallstückes M eine elektrische Doppelschicht erzeugen, welcher eine Potentialdifferenz V zwischen Metall und Gas entspreche — positiv gerechnet, wenn das Metall das höhere Potential besitzt.

Es seien V_1 und V_2 die Spannungsdifferenzen zweier Metalle M_1 und M_2 bei elektrostatischem Gleichgewichte, falls die Metalle gegeneinander isoliert sind. Bringt man die beiden Metalle zur Berührung, so wird das elektrische Gleichgewicht gestört und es findet ein vollständiger¹⁾ Spannungsausgleich zwischen den Metallen statt. Dabei werden sich über die vorerwähnten Doppelschichten an den Grenzflächen Metall–Gas einfache Schichten superponieren; diesen entspricht ein elektrostatisches Feld im Luftraume, dessen Linienintegral gleich der Voltadifferenz ist.

Nennt man V_i bez. V_e die elektrischen Potentiale in Punkten des Gasraumes, welche den einander berührenden Metallen unmittelbar benachbart sind, und V' das Potential im Innern der Metalle, so ist

$$V' - V_i = V_1,$$

$$V' - V_e = V_2,$$

also

$$V_i - V_e = V_1 - V_2.$$

Die elektrostatisch meßbare Voltadifferenz ist also numerisch gleich der Differenz der Potentiale, welche die Metalle im Gase annehmen, falls sie voneinander isoliert sind.

Ionisiert man das Gas, so findet im Gasraum eine durch die daselbst vorhandenen elektrischen Kräfte hervorgerufene Wanderung der Ionen statt, welcher Wanderung in den Metallen ein Strom entspricht, der an der Berührungsstelle der Metalle

1) Von der Wirkung der thermoelektrischen Kräfte sehen wir ab.

vom Metall mit größerem V (schwächer elektropositiv) nach dem Metall mit kleinerem V (stärker elektropositiv) gerichtet ist.

Es befinde sich nun ein Metall M isoliert in einem Gase. Seine der Doppelschicht entsprechende Potentialdifferenz gegen das Gas sei V . Um die Einheit negativer Elektrizität aus dem Metall in das Gas zu befördern, muß eine dem Potential V numerisch gleiche Arbeit geleistet werden. Je größer V , d. h. je weniger elektropositiv das Metall ist, desto mehr Energie ist also für die lichtelektrische Zerstreuung nötig, desto weniger lichtelektrisch empfindlich wird also das Metall sein.

Soweit übersieht man die Tatsachen, ohne über die Natur der lichtelektrischen Zerstreuung Annahmen zu machen. Die Lichtquantenhypothese liefert aber außerdem eine quantitative Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreuung. Es wird nämlich einem negativen Elementarquantum (Ladung e) mindestens die Energie $V e$ zugeführt werden müssen, um es aus dem Metall in das Gas zu bewegen. Es wird also eine Lichtart nur dann negative Elektrizität aus dem Metall entfernen können, wenn das „Lichtquant“ der betreffenden Lichtart mindestens den Wert $V e$ besitzt. Wir erhalten also:

$$V e \leq \frac{R}{N} \beta \nu,$$

oder

$$V \leq \frac{R}{A} \beta \nu,$$

wobei A die Ladung eines Grammkörpers eines einwertigen Ions ist.

Nehmen wir nun an, daß ein Teil der absorbierenden Elektronen das Metall zu verlassen befähigt ist, sobald die Energie der Lichtquanten $V e$ übertrifft¹⁾ — welche Annahme sehr plausibel ist —, so erhalten wir

$$V = \frac{R}{A} \beta \nu,$$

wobei ν die kleinste lichtelektrisch wirksame Frequenz bedeutet.

Sind also ν_1 und ν_2 die kleinsten Lichtfrequenzen, welche auf die Metalle M_1 und M_2 wirken, so soll für die Voltasche

1) Von der thermischen Energie der Elektronen ist dabei abgesehen.

Spannungsdifferenz V_{12} der beiden Metalle die Gleichung gelten:

$$-V_{12} = V_1 - V_2 = \frac{R}{A} \beta (v_1 - v_2),$$

oder, wenn V_{12} in Volt gemessen wird:

$$V_{12} = 4,2 \cdot 10^{-16} (v_2 - v_1).$$

In dieser Formel ist folgender, im großen ganzen jedenfalls gültige Satz enthalten: Je stärker elektropositiv ein Metall ist, desto kleiner ist die unterste wirksame Lichtfrequenz für das betreffende Metall. Es wäre von hohem Interesse zu wissen, ob die Formel auch in quantitativer Beziehung als Ausdruck der Tatsachen zu betrachten ist.

Bern, März 1906.

(Eingegangen 13. März 1906.)

13. *Über die Thomsonsche Magnetisierungs-
wärme; Entgegnung auf eine Bemerkung des
Hrn. E. Warburg;¹⁾*

von Adolf Heydweiller.

Hr. E. Warburg bemängelt eine Schlußfolgerung des Hrn. Delere in dessen Dissertation; da letztere unter meiner Leitung und Verantwortung entstanden ist, sehe ich mich zu einer Entgegnung veranlaßt.

Wenn Hr. Delere einen Irrtum begangen hat, so ist dieser jedenfalls sehr entschuldbar, da er dabei einer Autorität gefolgt ist, die auch Hr. Warburg anerkennen wird, nämlich diesem selbst.

An der Stelle nämlich, an der Hr. Warburg die Geringfügigkeit des Thomson-Kelvinschen thermomagnetischen Effektes nachzuweisen versucht²⁾, leitet Hr. Warburg zunächst die bekannte Beziehung für die Temperaturerhöhung bei adiabatischer Änderung der Magnetisierung ab und benutzt diese, um die größte Temperaturdifferenz, die für dieselbe magnetisierende Kraft in einem Zyklus auftreten kann, zu berechnen, und aus dieser wiederum einen Maximalwert für den entsprechenden Energieverbrauch im Zyklus abzuleiten. Er wendet also ebenfalls unbedenklich die an die Bedingung der Reversibilität geknüpfte Beziehung auf einen irreversiblen Vorgang an. Außerdem benutzt er aber zu seiner Berechnung Beobachtungsdaten von Gustav Wiedemann, die auf die wirklichen Verhältnisse bei zyklischer Magnetisierung gar nicht anwendbar sind, und darin liegt der wesentliche Unterschied gegen Hrn. Deleres Berechnungsweise, während im übrigen derselbe Vorwurf, den er Hrn. Delere macht, auch seine eigenen Schlußfolgerungen trifft.

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 19. p. 643. 1906.

2) E. Warburg u. L. Hönig, Wied. Ann. 20. p. 829—831. 1883.

Der Beweis aber, daß der Thomsonseffekt bei einem magnetischen Zyklus verschwindet, scheint mir auch durch die neuesten Ausführungen Warburgs, die sich mit den früheren keineswegs decken, nicht erbracht zu sein, da jener Effekt von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängt und dieser für die beiden Hälften des Zyklus verschieden ist.

Das Bild von dem Kautschukband deckt die Sache nicht, da es sich dort um eine äußere (Reibungs-)Arbeit, hier aber um eine innere, mit einer Zustandsänderung verbundene handelt.

Münster i. W., Physik. Inst. d. Univ., im März 1906.

(Eingegangen 9. März 1906.)

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 20.

1. *Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladung in Gasen; von H. Sieveking.*

(Gekürzte Karlsruher Habilitationsschrift.)¹⁾

Faradays Theorie der Entladung sagt aus, daß eine elektrische Entladung eintritt, sobald eine bestimmte Entladungsspannung erreicht ist, bei welcher die dielektrische Elastizitätsgrenze überschritten wird. Eine Bestätigung dieser Theorie glaubte Faraday in den Versuchen von Harris über Schlagweiten und Entladungsspannung zu erblicken. Die Faradaysche Theorie bezieht sich indes nicht eigentlich auf Elektrodenspannungen, sondern auf das Entladungspotentialgefälle. Nach Einführung dieser Größe oder des mit ihr gleichbedeutenden „Entladungsgradienten“ würde also nach Faradays Auffassung eine *disruptive* Entladung einsetzen, sobald der kritische Wert des Entladungsgradienten erreicht ist.

Die Messung des Entladungsgradienten stößt nun aber auf große Schwierigkeiten. Bekanntlich bestehen polare Verschiedenheiten. Der Entladungsgradient ist nach Faraday, G. Wiedemann und Rühlmann u. a.²⁾ am negativen Pol kleiner. Schwer zu erklären ist auch der Entladungsverzug.

Die Vermutung, daß eine positive Lufthülle an der Kathode störend wirke, ließ die Vermeidung des Kontaktes von Metall und Gas durch Verwendung elektrodenloser Röhren erwünscht

1) Freiburg i. Br., Speyer & Kaerner 1906; vgl. dort die Figuren, Skizzen und ausführlichen Tabellen.

2) Faraday, Exp. Unters. § 1501. p. 431, § 1503; G. Wiedemann u. R. Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 384. 1872; W. C. Röntgen, Entl. d. El. in Isolatoren. Gött. Nachr. p. 396. 1878; K. v. Wesendonck, Wied. Ann. 39. p. 577. 1890 und 60. p. 209. 1897; J. Precht, Wied. Ann. 49. p. 150. 1893; H. Sieveking, Ann. d. Phys. 1. p. 291. 1901; F. Tamm, Ann. d. Phys. 6. p. 259. 1901; K. Przibram, Phys. Zeitschr. 4. p. 843. 1903; P. Ewers, Ann. d. Phys. 17. p. 781. 1905, u. Münchn. Habilitationsschr. Leipzig 1905.

erscheinen. Solche Versuche wurden zuerst von O. Lehmann¹⁾ ausgeführt. Neuerdings hat derselbe²⁾ gefunden, daß die *Weite* der Gefäße von Einfluß auf die Entladungsgradienten ist, wenn diese so gering ist, daß der Kathodendunkelraum, welcher sich *nach* Eintritt der Entladung bildet, eingeschränkt wird.

Ich wiederholte zunächst die Versuche von O. Lehmann mit großem Ballon. Die Versuche ergaben eine Bestätigung dafür, daß Influenz in der Glashülle stört, auch nach sorgfältigster Reinigung mit heißem destilliertem Wasser. Die Versuche erfolgten in der Weise, daß nacheinander ein Ballon von 20 cm Durchmesser, aus dem die Luft bis auf 0,002 mm Hg entfernt war und eine luftgefüllte Glaskugel von gleicher Beschaffenheit und Größe in das Feld eines Plattenkondensators gebracht wurden. Nach gemessener Exposition wurden die Platten abgeleitet und die Wandungen des Ballons mit einem entfernt aufgestellten Quadrantenelektrometer verbunden.

Es geschah dies durch Annäherung eines auf Schienen laufenden Wagens, auf dem ein Paraffinklotz ruhte. Zwei starke Drähte waren in denselben eingelassen; dieselben sind durch dünne Kupferdrähte mit dem Elektrometer verbunden. Zwei an Seidenschnüren aufgehängte Elektrophordeckel erzeugen das elektrische Feld; ein Bügel dient zum Ableiten beider Quadranten. Eine Verschiedenheit im Verhalten der luftleeren und der luftgefüllten Kugel *war nicht zu konstatieren*. Nur wenn die evakuierte Kugel in rasche Umdrehung versetzt wurde, ließ sich mit gut ausgeruhtem Auge eine schwache Entladung erkennen, ähnlich wie bei der Annäherung einer geriebenen Ebonitstange.

Trotz der Schwierigkeiten, welche sich der Bestimmung der Entladungsgradienten entgegenstellen, kann die Tatsache, daß sichtbare Entladung mit oder ohne Verzug erst nach Überschreiten einer bestimmten Spannung eintritt, als gesichert gelten. Bis jetzt liegen zwei Erklärungen dafür vor:

1. *Die Theorie von Faraday*. Dieselbe ist nicht ausreichend, die polaren Unterschiede der Entladungsvorgänge aufzuklären.

1) O. Lehmann, Elektr. Lichterschein. p. 89. 1898.

2) O. Lehmann, Boltzmann-Festschrift p. 287. 1904.

2. Die elektrolytische Theorie von J. J. Thomson.¹⁾

Die Unzulänglichkeit der ersteren suchte O. Lehmann²⁾ zu beseitigen durch Annahme einer konvektiven Strömung vor Eintritt der Entladung, welche wegen verschiedener Entladungsfähigkeit positiv und negativ elektrisierter Luft zunächst zur Bildung einer positiven Lufthülle an der Kathode führt.

Auch die elektrolytische Theorie macht die Annahme, daß bereits vor Eintritt der Entladung ein konvektiver, lichtloser Strom stattfindet, betrachtet aber den Entladungsvorgang nicht als prinzipiell davon verschieden, sondern lediglich als plötzliches automatisches Anschwellen dieses konvektiven Stromes, wobei die polaren Verschiedenheiten durch die verschiedenen Maße der positiven und negativen Ionen hervorgerufen werden.

Neuere Modifikationen der J. J. Thomsonschen Theorie von Kaufmann³⁾, G. C. Schmidt⁴⁾, Simon⁵⁾ u. a. machen dieselbe Aufnahme. Ein experimenteller Nachweis des lichtlosen, der Entladung vorhergehenden Stromes steht aber noch aus. Vorläufige Versuche von O. Lehmann⁶⁾ in dieser Richtung blieben unentschieden.

1. Schwierigkeiten der Untersuchung.

Die Schwierigkeiten, die der Lösung des Problems entgegengetreten, sind sehr erhebliche, nämlich:

A. Die Notwendigkeit der Verwendung der größten technisch herstellbaren Rezipienten.

Aus den umfassenden Untersuchungen O. Lehmanns auf dem Gebiete der elektrischen Entladungen ist ersichtlich, daß nur bei Anwendung sehr *weiter* Gefäße einfache Verhältnisse zu erwarten sind, in welchen durch die Gefäßwände der Dunkelraum nicht eingeschränkt wird. Schon der Umstand, daß solche großen Rezipienten bisher von gar keiner Seite

1) J. J. Thomson, Die Entlad. d. Elektr. d. Gase. Leipzig 1900.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 330. 1884.

3) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2. p. 158. 1900.

4) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12. p. 622. 1903.

5) H. Th. Simon, Phys. Zeitschr. 6. p. 301. 1905.

6) O. Lehmann, Boltzmann-Festschrift p. 287. 1904 und Verhandl. d. Naturw. Vereins Karlsruhe XVIII. 1905.



gebraucht worden sind, läßt erkennen, daß die Handhabung dieser großen Apparate sehr viel umständlicher ist, als die gewöhnlich gebrachten engen Röhren.

Ihre Notwendigkeit erhellt aus der von O. Lehmann beobachteten Erscheinung, daß schon bei 400 Volt Elektroden-spannung Entladungen bei Röntgenvakuum auftraten, falls der Dunkelraum genügend Platz hatte, seine normale Dicke anzunehmen. Die von mir benutzten Rezipienten waren dieselben, welche bereits zu den erwähnten O. Lehmannschen Versuchen gedient hatten. Sie haben einen Inhalt von etwa 60 Litern, über diese Dimensionen hinauszugehen, war unmöglich.

B. Die zweite Schwierigkeit liegt in der Notwendigkeit mit bester herstellbarer Isolation zu arbeiten.

Die hypothetischen, unterhalb der Grenze der sichtbaren leuchtenden Entladung auftretenden Ströme sind, falls sie überhaupt existieren, wie aus den erwähnten, vorläufigen Versuchen zu schließen ist, von so niedriger Größenordnung, daß die Verwendung der gewöhnlich zur Verfügung stehenden *Galvanometer* von vornherein als aussichtslos zu betrachten ist. Es kämen höchstens Instrumente von der Empfindlichkeit des Einthovenschen Saitengalvanometers in Betracht. Dasselbe erlaubt Ströme von der Ordnung 10^{-12} Amp. nachzuweisen.¹⁾ Ein solches stand nicht zur Verfügung. Zur Messung der Stromstärke blieb somit nur die *elektrometrische* Methode übrig. Bei dieser ist aber die Dauer einer Messung beträchtlich und damit auch der durch fehlerhafte Isolation bedingte Verlust. Die Untersuchungen von Elster und Geitel über die Elektrizitätszerstreuung in Luft haben zur Folge gehabt, daß die früher üblichen Isolatoren Glas, Paraffin, Ebonit, Siegelack jetzt meist ersetzt werden durch Bernstein, Quarz und Schwefel. Wenn es gelingt, Stützen aus diesen Materialien mit Sicherheit vor einem Feuchtigkeitsüberzug zu schützen, so ist der Abfluß von Elektrizität über dieselben bekanntlich zu vernachlässigen gegenüber dem Verlust durch die Außenluft.

1) W. Einthoven, Ann. d. Phys. 12. p. 1059. 1903.

C. Luftleitung.

Wurde eine Kugel von 5 cm Durchmesser auf das Elektrometer aufgesetzt, so wurde das auf 4000 Volt geladene Instrument in weniger als 3 Stunden vollständig entladen. Darans folgt, daß auch die *Luftleitung* beträchtliche Verluste verursachen kann. Es ist nicht möglich, für dieselben einen konstanten Wert in Abzug zu bringen, wie bei radiometrischen Messungen in einem geschlossenen Gehäuse. Im offenen Zimmer schwanken die Werte beträchtlich; das Anzünden einiger Flammen, noch besser das Rauchen einer Zigarre genügt häufig, um den Betrag der Zerstreuung auf etwa $\frac{1}{6}$ zu reduzieren. Um diese Verluste möglichst zu verkleinern, wurden die Zuleitungen möglichst vor direkter Berührung mit der Außenluft geschützt. Später wurde diese Schwierigkeit *ganz* umgangen durch Ladung des Elektroskopes im Rezipienten.

D. Empfindlichkeit der Meßinstrumente.

Endlich verlangen die Meßinstrumente einen hohen Grad von *Empfindlichkeit*, um Ladungsverluste in kurzer Zeit bemerkbar zu machen. Von der unteren Grenze der Größenordnung der in Betracht kommenden Werte kann man durch die Überlegung eine Vorstellung gewinnen, daß in dem Strome mindestens ein Ion (Elektron) sich bewegen muß, d. h. konstanter Strom besteht, indem 1 Elektron auf dem Wege ist. Sei l der Abstand des geladenen Konduktors von der mit Drahtnetz bedeckten zur Erde abgeleiteten Gefäßwand und v die Ionengeschwindigkeit, so ist die Zeit, die ein Ion braucht, um vom Konduktor an die Gefäßwand zu gelangen,

$$t = l/v;$$

die Ladung, die ein Ion mit sich führt, beträgt

$$e = 3,4 \times 10^{-10} \text{ E.S.E.},$$

oder

$$1,13 \times 10^{-10} \text{ Coulombs (= Elementarquantum).}$$

Unter der Annahme, daß nur *ein einziges* Ion sich in dauernder Bewegung zwischen dem Konduktor und der Gefäßwand befindet, ein Vorgang, der die untere Grenze der Stromstärke darstellt, betrüge letztere:

$$i = e/t.$$

Setzen wir

$$v = 3 \times 10^9 \text{ cm/Sek. (J. J. Thomson 1897),}$$

$$l = 25 \text{ cm,}$$

so wird

$$i = e v / l = \frac{1,13 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^9}{25} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ Amp.}$$

Ein Strom von dieser Größenordnung läßt sich mit den gewöhnlichen Galvanometern nicht messen. Bedient man sich zur elektrometrischen Messung des Entladungsstromes eines Elektrometers von der Kapazität C , ist ferner V der Spannungsabfall in der Zeit t , so ist die Stromstärke

$$i = C \frac{V}{t}.$$

Sei

$$C = 10 \text{ elektrost. Einheiten,}$$

$$V/t = 500 \text{ Volt/Stunde} = \frac{500}{300} \frac{\text{E.S.E.}}{\text{Stunde}} = \frac{500}{1080000} \frac{\text{E.S.E.}}{\text{Sek.}},$$

so wird

$$i = \frac{10 \cdot 500}{1080000} \text{ e.s.e.} = \frac{10 \cdot 500}{1080000} \cdot \frac{10^{-9}}{3} \text{ Amp.,}$$

somit

$$i \cong \frac{5}{3} \times 10^{-12} = 16 \times 10^{-13} \text{ Amp.}$$

Das heißt ein Strom, der nur etwa den zehnten Teil der Intensität desjenigen Stromes besitzt, der mit der dauernden Bewegung eines Ions verknüpft ist, müßte mit einem Spannungsabfall von 500 Volt pro Stunde am Elektroskop verbunden sein. Da der normale Verlust in freier Luft etwa eben so hoch ist, müßte bei Eintritt einer lichtlosen Entladung unter obiger Voraussetzung des Minimalstromes eine Verzehnfachung eintreten. Unter ganz ähnlichen Voraussetzungen berechnet O. Lehmann¹⁾ bei einer Elektronengeschwindigkeit von 10^9 m, einer Kapazität von $\frac{1}{3} \cdot 10^{-11}$ Farad und einem Elektrodenabstand von 0,6 m den Spannungsverlust zu 2,34 Volt/Sek. oder 8400 Volt pro Stunde. Auch diese Größe muß sich mit einem Elektrometer, wie es oben beschrieben, ohne Schwierigkeit erkennen lassen.

1) O. Lehmann, l. c. p. 35.

2. Der Apparat.

Zwei tubulierte Luftpumpenglocken von je 80 Liter Inhalt wurden unter Zwischenkittung eines Zinkrings von 0,2 cm Dicke, 28 cm innerem und 32 cm äußerem Durchmesser aufeinander gekittet. In den einen Tubulus ist ein Quarzrohr eingesiegelt von 25 cm Länge und 2 cm Lichtweite. Mit Rücksicht auf die Zerbrechlichkeit des Quarzrohres wurde im Innern ein Bernsteinpfropfen eingesetzt, der das Gewicht der Elektrode unterstützte. Die Elektrode besteht aus einer Messingkugel von 5 cm Durchmesser; die gegenüberliegende Elektrode, eine bis zum Ende in Glas eingeschmolzene Messingstange, die in eine feine Spitze auslief. Dieselbe war während der Versuche dauernd geerdet. Das ganze elektrische Ei ist mit einem Netz aus Messingdraht ausgekleidet, das sich dem Innern möglichst in seiner ganzen Ausdehnung anschmiegt; getragen wird dasselbe von dem Zinkring. Es liegt ebenfalls an Erde. Das Ei ist horizontal auf einem Holzgestell gelagert und in zwei Drahtringe eingesetzt, durch die ein starkes Magnetfeld erregt werden kann, dessen Kraftlinien parallel zur Längsachse des Eies verlaufen. Die Evakuierung erfolgte durch eine automatische Rapsche Quecksilberluftpumpe, die in etwa 36 Stunden ein Vakuum von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ mm Hg erzielte. Die Druckmessung geschah mittels Manometer nach Mc.Leod. Die Leitung zum Manometer zweigte ab von der Leitung, die das elektrische Ei mit der Pumpe verband, was allerdings nur dann zulässig ist, wenn der Druck, wie es hier geschah, erst einige Zeit nach Abstellung der Pumpe abgelesen wird. Als Elektrizitätsquelle diente eine kleine Influenzmaschine mit Doppelrotation von 25 cm Scheibendurchmesser.

Um auf einem Konduktor ein beliebiges konstantes Potential herzustellen, kann man ihn mit der dauernd laufenden Maschine, zweckmäßig unter Anschaltung einer Kapazität und Zwischenschaltung eines großen Widerstandes zum Ausgleich von Potentialschwankungen verbinden. Einen Überschuß kann man durch Saugspitzen zur Erde leiten. Man muß darauf achten, daß die Spitze stets negativ elektrisch ist mit Rücksicht auf die bekannte Eigentümlichkeit der negativen Elektrizität, leichter aus Spitzen auszuströmen als die positive Elektrizität. Will man niedrigere Spannungen als 2000 Volt dauernd auf einem

Konduktor halten, so empfiehlt es sich, die Spitzenregulierung in ein evakuiertes Glasrohr zu bringen. Man kann so einen in der Nachbarschaft des elektrischen Eies befindlichen Konduktor auf jedes beliebige positive oder negative Potential zwischen 1500 und 10000 Volt bringen.

Zur Vermeidung von Ausströmungen und Influenzwirkungen ist es durchaus notwendig, die Elektrisiermaschine mit einem geerdeten Drahtnetz zu umgeben.

O. Lehmann hat bei seinen Versuchen gefunden, daß schon sehr kleine Fünkchen, z. B: beim Zellschalter eines Akkumulators oder am Kollektor einer Hochspannungsdynamomaschine dazu führen können, Entladungsverzüge aufzuheben, mithin die Werte des sogenannten Entladungsgradienten *bedeutend* zu ändern. Er benutzte aus diesen Gründen tunlichst *keine* Influenzmaschine, sondern falls stetige Änderung hoher Potentiale erwünscht war, einen großen Elektrophor. Um Sicherheit zu erhalten, daß bei der beschriebenen Versuchsanwendung mit der Influenzmaschine die unvermeidlichen Fünkchen nicht störten, wurden auch vergleichende Messungen mit einem solchen Elektrophor gemacht, wobei ebenfalls der Durchgang größerer Elektrizitätsmessungen vermieden wurde.

Endlich habe ich als Elektrizitätsquelle einen Hochspannungsakkumulator verwandt; derselbe hatte 1000 in Reihen à 20 geschaltete Zellen; die maximale Spannung betrug 2100 Volt. Die Ableitung des einen Poles zur Erde erfolgte über einen Glycerinwiderstand.

3. Elektrizitätszerstreuung.

Die Messung erfolgte derart, daß bei langsamer Ladungszufuhr die Entladungsspannung bestimmt wurde; dann wurde wieder aufgeladen, bis die Spannung diesen Betrag fast von neuem erreichte mit einer Annäherung von etwa 50 Volt, darauf wurde der Abfall der Spannung in einer bestimmten Zeit beobachtet; abnorme Zerstreuungen in der Nähe des Entladungspotentiales waren *nicht* zu konstatieren. Doch waren infolge der Luftleitung die Werte so hoch, daß sich eine Einschließung des Elektroskopes ins Innere des Rezipienten notwendig machte. Ich verzichte daher hier auf die Wiedergabe der ersten Messungen und wende mich gleich zu den

4. Versuchen mit Innenladung.

Es kam darauf an, das ganze Elektroskop mit Zerstreuungskugel in das Vakuum einzuschließen und dort zu laden. Daß Elektroskope im Vakuum funktionieren, ist bekannt. Ausführlich handelt O. Lehmann¹⁾ (Entladungen p. 520ff.) darüber. Wollte man das Elektroskop selbst evakuieren, so würden große technische Schwierigkeiten entstehen. Wollte man ferner Entladungen im Innern des Elektroskopes untersuchen, so würden wieder die engen Dimensionen eine freie Ausbreitung der Entladung beeinträchtigen. Diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man das Elektroskop als ganzes in ein größeres Vakuumrohr einschließt. Dafür ergeben sich aber zwei weitere Schwierigkeiten. Die Dimensionen des einzuschließenden Elektroskopes sind naturgemäß klein; dadurch wird der Abstand zwischen dem isolierten Teil desselben und dem Gehäuse sehr klein und somit wird die Ladung sehr erschwert. Die in einigen Millimetern Abstand befindliche Gehäusewand bietet dem Übergang der Elektrizität einen bequemen Weg. Bei Drucken von 0,01 mm aufwärts habe ich überhaupt *keine* im Meßbereich des Instrumentes liegende dauernde Ladung erhalten können. Freilich vermehrt sich die auf p. 214 berechnete Stromstärke auf etwa das 10fache mit Verminderung des Abstandes. Andererseits wird die Kapazität des Elektroskopes kaum geändert durch Verlegung in den Rezipienten. Somit gestalten sich die p. 213 u. 214 berechneten Verhältnisse noch wesentlich günstiger, insofern der elektrometrisch gemessene Strom von $C \times 500$ Volt/Stunde nur noch etwa $\frac{1}{100}$ des Minimalstromes betragen würde.

Eine zweite Schwierigkeit bietet die Ladungszuführung.

Die beste Lösung der Frage ist ein im Vakuum bei vollständigem Luftabschluß *verschiebbares* Elektroskop. In einem der im hiesigen Institut vorhandenen großen Entladungsgefäße befindet sich eine Vorrichtung, die dies ermöglicht. Dieselbe besteht aus einem Barometerverschluß, den die Fig. 1 zeigt.

Das eingeschlossene Elektrometer ist ein von Günther & Tegetmeyer geliefertes Hochspannungselektrometer mit

1) Vgl. O. Lehmann, Verhandl. des Karlsruher Naturw. Vereins 15. p. 68 ff. 1902.

Bernsteinstütze, der Zerstreuungskörper eine Kugel von 1 cm Radius an einem mit Siegelack überzogenen Stift von 8 cm Länge. Die obere Elektrode ist eine Halbkugel aus Aluminium

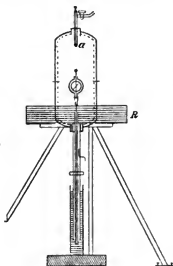


Fig. 1.

von 2 cm Durchmesser, deren Wölbung nach unten zeigt. Das Gehäuse des Elektroskopes wird von einer der ganzen Länge nach mit Glas überzogenen Eisenstange getragen und ist durch dieselbe in leitender metallischer Verbindung mit dem Quecksilber des Barometerverschlusses. Letzteres sowie das Drahtnetz *N* sind dauernd geerdet durch Anschluß an die Wasserleitung. *R* ist ein Draht ring von 1100 Windungen.

Ehe ich das Elektroskop in den Rezipienten brachte, überzeugte ich mich davon, daß der Normalverlust nicht mehr als 50—100 Volt pro Stunde betrug, bei einer Anfangsspannung

von 2000 Volt. Nach Einführung in das elektrische Ei betrug die Zerstreuung 30—60 Volt/Stunden. Mit Beginn der Evakuierung wurde das Elektroskop auf +2100 Volt geladen. Nach 1 Stunde betrug die Spannung nur noch 700 Volt, der Druck war auf 5 cm gesunken. Nach 9 Stunden bei einem Druck von 0,18 cm Hg ließ sich das Elektroskop nicht höher laden als etwa 300 Volt; Spannungen unter 500 Volt mußten an einem außerhalb des Eies befindlichen Elektroskop gemessen werden, da die sichere Ablesung des eingeschlossenen Instrumentes infolge der störenden Trägheit der Nadel erst bei dieser Grenze möglich wurde. Die eigentlichen Messungen konnten daher erst bei einem Druck von 0,008 mm abwärts ausgeführt werden. Später habe ich diese Schwierigkeiten durch Einführung eines empfindlicheren Elektroskopes umgangen. Der Meßbereich eines Elektroskopes in der Elster und Geitel'schen Form wurde durch Anbringung zweier in Drahtschar-

nieren hängenden Aluminiumblätter bis auf etwa 1000 Volt erweitert. Die damit gemachten Beobachtungen werde ich im Abschnitt 8 unter Spitzenentladung anführen. Bei 0,008 mm gelang es, das Elektroskop¹⁾ auf +660 Volt zu laden. Nach 1 Stunde war die Spannung *vollständig* unverändert.

Die erste Messung mit negativer Elektrizität bei einem Druck von 0,007 mm und einer Spannung von 570 Volt ergab das gleiche Resultat. Bei einem Druck von 0,006 blieb eine positive Ladung von 1185 Volt 7 Stunden lang *vollständig* ungeändert. Eine Störung durch Trägheitseinflüsse der Elektrometernadel kam bei dieser Spannung nicht mehr in Frage, denn bei jeder Drehung des Elektrometers geriet dieselbe in lebhaften Schwingungen. Bei einem Druck von 0,003 betrug die erreichbare Ladung 1804 Volt, bei 0,002 ca. 2400 Volt; eine bei 0,002 mm erteilte Ladung auf 2200 Volt zeigte in 14 Stunden *keine* Abnahme. Die Isolation des leeren Raumes für diese dicht bei der Entladungsspannung liegende Spannung ist also *vollständig*.

Das gleiche Resultat ergab eine Wiederholung des Versuches, bei der eine wesentlich größere Annäherung an die Maximalspannung erreicht wurde. Bei der höchsten Verdünnung ($p = 0,0015$) gelang es unter besonderer Vorsicht bei Zufuhr der Ladung über eine leicht mit Glyzerin befeuchtete Schnur bis an die obere Grenze des Meßbereiches des Elektrometers, ca. +4000 Volt, zu bringen; auch diese Spannung war nach 14 Stunden *vollständig* erhalten.

5. Einwirkung des Magnetfeldes.

Die Erregung eines schwachen Magnetfeldes mittels des Drahringes R brachte jede Ladung sofort zum Verschwinden bis auf einen kleinen Restbetrag. Bei einem Magnetisierungsstrom von 1,7 Amp. sank die Spannung sprunghaft um 600 Volt. Stärkeres Magnetfeld entlud total. Die Feldstärke des Ringes betrug 40 C.G.S. bei 1,7 Amp. Bei schwächerer Magnetisierung ($i = 0,5$ Amp.) erfolgte der Spannungsrückgang allmählich. Die Spannung sank beim Ein-

1) Das Elektroskop hatte eine Kapazität von 9 cm.

schalten um 450 Volt, dann bei dauernder Wirkung des Feldes in der ersten Stunde um 300 Volt, in der zweiten ebenfalls um 300 Volt. Ohne Magnetfeld hatte sich die Spannung mehrmals 12 Stunden unverändert gehalten.

Daß in diesem Fall, wo vor der Einwirkung des Magnetfeldes ein Verlust nachweisbar nicht auftritt, eine Zerstreuung durch den Magneten erfolgt, ist sehr schwer verständlich. Die Erscheinung bildet eine wesentliche Stütze für die Annahme des hypothetischen lichtlosen Stromes. O. Lehmann¹⁾ macht darauf aufmerksam, indem er schreibt: „Während sich nun unschwer Hypothesen ersinnen lassen, welche diesen Einfluß des Magneten *während* des Entladungsprozesses erklären, erscheint der Einfluß auf den *Eintritt* desselben völlig rätselhaft, wenn eine lichtlose Strömung vor der Entladung *nicht* vorhanden ist. Wie soll man sich z. B. denken, daß ein Konduktor, welcher auf +1300 Volt geladen, seine Ladung dauernd behält, sie sofort verliert, wenn ein schwaches Magnetfeld erregt wird, dessen Kraftlinien mit denen des elektrischen Feldes zusammenfallen und daß er in diesem Magnetfeld nicht einmal eine Ladung bis zu 420 Volt zu behalten vermag?“

Es bleibt — nach Ansicht von O. Lehmann — nur übrig, auf eine Strukturveränderung und damit verbundene Verminderung des Potentialgradienten zu schließen. Eine solche Strukturänderung wäre denkbar durch den Einfluß der magnetischen Kraft auf bewegte Elektronen im Molekül, welche elektrische Ströme darstellen. Ist ein bewegtes Ion vorhanden, so entsteht durch Erregen eines magnetischen Feldes eine Rotation, deren Geschwindigkeit von der Masse des Elektrons abhängen wird.

Riecke²⁾ hat für den Fall, daß die Niveauflächen mit der Oberfläche der Kathode konzentrische Zylinder sind, die Bahn eines Elektrons berechnet und findet eine Spirale, die sich asymptotisch einem Kreise nähert, dessen Halbmesser um so kleiner ist, je größer die magnetische Feldintensität ist; hiermit bringt er die Kontraktion des Dunkelraumes im Magnetfeld in Beziehung.

1) O. Lehmann, Boltzmann-Festschrift p. 287. 1904.

2) E. Riecke, Physik. Zeitschr. 3. p. 182. 1902.

Diese Kontraktion des Dunkelraumes ist vielleicht die Ursache der entladenden Wirkung des Magnetfeldes, denn die Ausbreitung des Dunkelraumes bei der Entladung wächst mit zunehmender Verdünnung; einer Kontraktion durch das magnetische Feld würde also ein Zustand weniger fortgeschrittener Verdünnung und somit unterhalb des „kritischen“ oder Umkehrpunktes, wo mit steigender Verdünnung der Gradient (die „Härte“) wächst, eine Abnahme der dielektrischen Festigkeit entsprechen.

Hiernach wäre auch verständlich, warum die entladende Wirkung des magnetischen Feldes nur bei großer Verdünnung zu beobachten ist.

Eine Deutung des ganzen Entladungsvorganges unter dem Einfluß des Magnetfeldes auch ohne schon vorhandene Strömung durch Entstehen von Magnetokathodenstrahlen ist schwierig, weil auch die positive Ladung bei Erregung des Feldes plötzlich verschwindet.

6. Einführung von Elektronen.

Die zuletzt beschriebenen Versuche hatten mir die Gewißheit verschafft, daß das Vakuum jede Leitfähigkeit (unterhalb der Entladungsspannung) verloren hatte.

Die in freier Zimmerluft stets vorhandene *Leitfähigkeit* beruht nach H. Geitel¹⁾ auf dem stets vorhandenen Gehalt von Radium- und Thoriumemanation und eventuell der Emanation anderer aktiver Substanzen; die vielleicht in langsamere Umsetzung begriffen sein kann als die in bekannter Zeit abklingenden Radium- und Thoriumemanationen. Sie ist ferner zurückzuführen auf Spuren radioaktiver Substanzen in den Gefäßwänden und endlich bedingt durch eine wohl überall vorhandene leicht absorbierbare Strahlenart. Die im elektrischen Ei eingeschlossene Luft ist von solchen Einflüssen frei; etwa vorhandene Emanation wird beim Evakuieren mit fortgeführt, und da ferner die Ionisierungsfähigkeit eines Gases mit steigender Verdünnung abnimmt, so kann auch eine eventuell vorhandene minimale Aktivität der Glaswand oder eine Strahlung von außen aus dem Boden oder den Zimmerwänden

1) H. Geitel, Jahrbuch d. Elektronik 1. p. 137.

nicht bemerkbar werden. Es schien aber nicht ausgeschlossen, daß die Bestrahlung mit ultravioletttem Licht, mit X-Strahlen oder einem intensiven Radiumpräparat trotz der hohen Verdünnung des Gases eine Ionisierung herbeiführen könnte. Bei einer Verdünnung auf 0,001 mm Hg, d. h. etwa ein Millionstel des normalen Druckes, sind nach Crookes in 1 ccm noch etwa 30 Billionen¹⁾ Moleküle enthalten. Es schien danach möglich, selbst bei großer Verdünnung, wie sie zur Erzielung höherer Spannung erforderlich war, noch eine beträchtliche Ionisierung zu erhalten.

Die künstlich eingeführten Elektronen hätten dann durch das elektrische Feld eine beträchtliche Geschwindigkeit erhalten müssen. Zur Ionenbildung durch Ionenstoß soll nach Townsend die bei einem Potentialgefälle von 20 Volt/cm erteilte Geschwindigkeit genügen.

Von einer Ionisierung durch ultraviolettes Licht mußte ich absehen, da die Einkittung eines Quarzfensters technische Schwierigkeiten gemacht hätte. Mit Röntgenstrahlen hatte bereits O. Lehmann Versuche gemacht. Er riet mir indes davon ab, eine Röntgenröhre zu verwenden, da dieselbe selbst bei größter Vorsicht leicht Anlaß zu störenden Spitzen- und Büschelentladungen gibt, falls nicht der ganze Apparat inklusive Induktorium in einen Blechkasten mit Aluminiumfenster eingeschlossen wird. Es war mir daher besonders lieb, daß mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Geh.-Rat Prof. Dr. Engler, dem ich dafür auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte, ein Radiumpräparat zur Verfügung gestellt wurde. Dasselbe enthielt 10 mg RaBr₂ von Buchler & Co.

Ich überzeugte mich zuerst davon, daß das Präparat stark genug war, um eine Glasglocke von gleicher Dicke wie das elektrische Ei zu durchdringen. Ein Braunsches Elektrometer mit Bernsteinisolation stand auf einem Bronze-Luftpumpenteller; darüber eine mit Drahtnetz ausgekleidete Glasglocke. Die Ladungszuführung erfolgte durch einen im drehbaren Glasschliff befestigten Draht.

Das im *evakuierten* elektrischen Ei eingeschlossene Elektroskop zeigte sich indessen *vollständig unempfindlich* gegen die

1) J. Stark, Die Entladung in Gasen p. 17. Leipzig 1902.

Strahlung. Ich habe an verschiedenen Stellen das Präparat eine halbe Stunde und länger liegen lassen, ohne dadurch einen Spannungsrückgang zu erzielen. Wenn die Verdünnung nur bis 0,004 mm getrieben war, konnte ich die entladende Wirkung noch unschwer konstatieren. F. Soddy¹⁾ schreibt, daß die entladende Wirkung einer radioaktiven Substanz auf ein Elektroskop aufhören müßte, wenn man das Elektroskop unter die Glocke einer Luftpumpe brächte und dieselbe evakuierte. Das zeigt sich durch den Versuch vollständig bestätigt. Befindet sich das Radium unter dem Rezipienten, das Elektroskop draußen in unmittelbarer Nähe, so zeigt sich die entladende Wirkung sofort. Unmittelbar vor Wiedereintritt der Luft habe ich das Radium 4 Stunden dicht unterhalb der geladenen Elektrode liegen lassen, ohne eine Abnahme der Spannung zu erhalten. Sofort nach Eintritt der Luft ging die Ladung sichtbar herab und war im Verlauf einiger Minuten verschwunden. Ich habe dann versucht, eine Ionisierung im Innern des Eies zu erzielen, dadurch, daß das Radiumpräparat zusammen mit dem Elektroskop in das Innere eingeschlossen wurde. Der Deckel der Ebonitkapsel wurde ein wenig gelockert, um die Luft und Emanation nicht zu behindern; im übrigen blieb das Präparat durch Glimmer verschlossen. Ein starker Draht wurde herumgelegt und mit beiden Enden am Netz aufgehängt. Das Präparat befand sich dicht unter der Mitte des elektrischen Eies, etwa 10 cm vom Rande, ebenso weit von der Achse entfernt. Wie vorausszusehen, wurde die Evakuierung durch seine Anwesenheit sehr erschwert. Man kann bei großen Rezipienten nie ganz sicher sein, ob die Kittung vollständig einwandfrei gelungen ist; bisher war dies freilich bei allen Umkittungen der Fall gewesen. Bei dem hier in Frage kommenden Ei war es stets gelungen auf 1 bis 2 Tausendstel Millimeter zu evakuieren.

Bei Anwesenheit des Radiumpräparates habe ich im günstigsten Fall *einmal* einen Druck von 0,003 mm erhalten; am anderen Tage betrug der Druck bereits wieder 0,008. Ein kontinuierliches Pumpen über Nacht schien mir nicht ratsam

1) F. Soddy, Die Radioaktivität p. 13; übersetzt von G. Siebert. Leipzig 1904.

mit Rücksicht auf den hohen Preis des eingeschlossenen Radiums und die Zufälligkeiten, denen die großen evakuierten Gefäße ausgesetzt sind. Eine besondere Einwirkung auf das Quecksilber der Luftpumpe war nicht zu konstatieren.

Die normalen Entladungen bei Drucken zwischen 0,05 und 0,008 mm zeigten sich durch die Gegenwart der radioaktiven Substanz keineswegs beeinflusst.

Vor allem war es mir interessant, daß der Dunkelraum sich ganz wie sonst ausbildete, mit wachsender Verdünnung breiter wurde, bis er das halbe Ei ausfüllte und gerade an das Präparat heranreichte. In unmittelbarer Nachbarschaft des letzteren bildete sich ein zweiter Dunkelraum um den Fuß des Elektrometers herum, wenn letzteres ebenso wie das Netz an Erde lagen.

Nach G. C. Schmidt¹⁾ ist die Bildung des Dunkelraumes an der Kathode so zu erklären, daß an den Elektroden eine *Verarmung an Ionen* auftritt, die infolge der geringeren Wandlungsgeschwindigkeit der positiven Ionen an der negativen Elektrode sich besonders geltend macht und dadurch dort allein den Dunkelraum bedingt. Der Dunkelraum soll deshalb durch künstliche Ionisierung mittels Kathoden- und Kanalstrahlen oder durch Verwendung lichtempfindlichen Elektrodenmaterials zum Verschwinden gebracht werden. Eine solche Einschränkung des Dunkelraumes durch das Radium habe ich in *keiner* Weise beobachten können. Die Entladungserscheinungen boten keine Abweichungen dar von den vorher beobachteten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß, im Gegensatz zu G. C. Schmidts Auffassung, wenn die Entladungsgefäße nur hinreichend *weit* gewählt werden, auch eine starke Ionisierung den Dunkelraum, wenn er sich frei ausbreiten kann, nicht beeinträchtigt. Es ist dies von Bedeutung, da die Auffassung des Dunkelraumes als Verarmungsbereich und das Verschwinden desselben bei künstlicher Ionisierung in engen Gefäßen eine Stütze für die elektrolytische Auffassung des Entladungsvorganges bilden.

Leider gelang es nicht, trotz ununterbrochenen zwölfstün-

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12. p. 622. 1903.

digen Pumpens den Einfluß der Emanation fortzubringen. Sonst hätte nach den Versuchen von R. J. Strutt¹⁾ und W. Wien²⁾ die negative Ladung durch den Transport negativer Elektrizität durch die β -Strahlen sogar zunehmen müssen.

Eine Selbstaumladung des Elektrometers habe ich natürlich ebensowenig konstatieren können. Nach Strutt ist ferner die ionisierende Wirkung der α -Strahlen so stark, daß selbst bei dem niedrigsten Druck, den die Quecksilberpumpe erzielt, der Verlust die Ladung durch mitgeführte positive Elektrizität überdeckt. Da ein Teil der α -Strahlen durch das Glimmerplättchen ins Freie gelangt, so wird daselbst die ionisierende Wirkung der Emanation noch wesentlich unterstützt; es mußte also jede Ladung in kurzer Zeit verschwinden. Aus diesem Grunde sind die Versuche leider quantitativ nicht zu werten.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei auf die interessante Nebenerscheinung hingewiesen, daß das Radiumpräparat durch den mehrwöchigen Aufenthalt im hohen Vakuum bedeutend an Leuchtkraft und Fluoreszenzerregungsvermögen eingebüßt hat. Ich führe dies auf eine Bildung von Radiumoxybromid zurück.

7. Ladungsteilung.

Nach O. Lehmanns³⁾ früherer Ansicht entsteht der Dunkelraum an der Kathode durch Anhäufung einer mehr oder minder ausgedehnten positiven Lufthülle vor der Entladung, die dadurch zustande kommt, daß die positiven Elektronen des hypothetischen konvektiven Stromes vor der Entladung ihre Ladung schwerer an der Kathode abzugeben vermögen als die negativen an der Anode. Der Versuch, mittels Ladungsteilung eine solche Doppelschicht nachzuweisen, mißlang indessen, was dazu führte, die Hypothese aufzugeben⁴⁾, wenigstens soweit die Lufthülle durch einen der Entladung vorangehenden konvektiven Strom bedingt sein soll. Da auch diese Versuche nur vorläufige waren, habe ich zur Entscheidung

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. November 1903.

2) W. Wien, Physik. Zeitschr. 4. p. 624. 1903.

3) O. Lehmann, Verh. d. Naturw. Vereins zu Karlsruhe 15. p. 87. 1902; Sep. 17. p. 55. 1904.

4) O. Lehmann, Boltzmann-Festschrift 1904.

der Frage die Kapazität des eingeschlossenen Elektrometers im Vakuum und im luftgefüllten Raume für positive und negative Elektrizität genau bestimmt, und zwar durch Ladungsteilung, die einfachste Methode, die hier, wo alle Isolation denkbar gut war, anwendbar war. Ich bemerke noch, daß die Versuche zeitlich vor den Versuchen mit Radium liegen; eine Infektion war also ausgeschlossen.

Wird die obere Elektrode des Eies mit einem Elektroskop verbunden und bei einer bestimmten, genau meßbaren Spannung mit dem im Ei befindlichen ungeladenen Elektrometer zur Berührung gebracht, so kann aus der resultierenden Spannung die Kapazität des letzteren ermittelt werden.

Eine Zinkkugel von 25 cm Durchmesser wurde an einer Schwefelstange von 15 cm Länge aufgehängt und mit der Elektrode *a* (Fig. 1), sowie einem empfindlichen Elektroskop verbunden. Die Kapazität des letzteren war bekannt und der Eichungstabelle des Instrumentes entnommen. Die Ladung erfolgte durch eine Batterie von 400 Kupfer-Zink-Magnesiumsulfat-Elementen, die in Paraffin eingeschmolzen und in Gruppen zu je 40 angeordnet waren.

Durch Ladungsteilung wurde die Summe der Kapazitäten von Elektroskop, Zinkkugel, Elektrode und Zuleitung zu 38 cm bestimmt.

Der Versuch erfolgte nun in der Weise, daß das System auf eine bestimmte Spannung geladen wurde und dann sich selbst überlassen blieb.

War die Spannung bis zu einem genau fixierten Punkt (30 Teilstriche = 237,6 Volt) gesunken, so wurde das vorher abgeleitete Elektrometer mit der Elektrode *a* in Berührung gebracht und die gemeinschaftliche Endspannung sofort abgelesen. Eine Wiederholung der Versuche zeigte recht gute Übereinstimmung.¹⁾

Berechnet man auf Grund der Versuchsergebnisse die Kapazitäten im Vakuum C' und im luftgefüllten Raum C'' , so erhält man $C' = 8,0$ cm; $C'' = 8,9$ cm, daraus $\kappa = 0,89$. Die Abweichung dieses Wertes von 1 ist auffallend hoch; vorerst

1) Vgl. die Originalarbeit.

läßt sich mit einiger Bestimmtheit nur behaupten, daß er kleiner als 1 ist.

Für eine genaue Bestimmung des Verhältnisses, die gewiß erwünscht wäre, müßte einmal eine leichtere Kommunikation beider Konduktoren ausgeführt werden, etwa durch eine Magnetnadel, ferner müßte die eingeschlossene Kapazität größer sein, um die unvermeidlichen Ablesefehler auszugleichen.

Um festzustellen, daß bei positiver und negativer Ladung sich keine Differenzen bei hoher Verdünnung des umgebenden Raumes zeigen, habe ich noch eine größere Anzahl von Messungen ausgeführt. So fand ich für das eingeschlossene Elektrometer als größte Differenz 0,2 cm, d. h. $2\frac{1}{2}$ Proz.; bei Anwendung größerer Spannungen ergab sich überhaupt keine Differenz der Mittelwerte für positive und negative Ladungsteilung.

Man kann übrigens leicht ausrechnen, daß ein Fehler in der Ablesung von 1 Volt bereits 0,2 cm Differenz der berechneten Kapazität bedingt; doch ist die Genauigkeit der Ablesung auf 1 Volt mit Spiegelablesung und Lupe zu erreichen.

8. Spitzenentladung im Vakuum.

Günstiger gestalten sich die Bedingungen für das Zustandekommen eines Stromes unterhalb der Entladungsgrenze, wenn als Elektrode eine Spitze dient. Es ist bekannt, daß zu einem kontinuierlichen Strom zwischen einer Spitze und einer gegenüberstehenden Platte eine Minimalspannung an der Spitze erforderlich ist, die in erster Linie durch die Gestalt der Spitze, durch Natur und Druck des umgebenden Gases, durch die Nachbarschaft anderer Konduktoren und andere Umstände beeinflusst wird. Verbindet man eine Scheibe mit einem Quadrantenelektrometer oder leitet sie über ein empfindliches Galvanometer zur Erde ab, so kann man genau bestimmen, bei welcher Spannung einer genäherten Spitze eine kontinuierliche Strömung gegen die Scheibe einsetzt. Die Spannung, bei der dies der Fall ist, heißt das *Minimumpotential*.

Es ist ferner bekannt, daß, wenn die Spannung einmal den erforderlichen Anfangswert erreicht hat, bei kontinuierlicher Elektrizitätszufuhr ein wesentlich kleinerer Wert genügt, um den Spitzenstrom anfrecht zu erhalten. Man kann so zwei

Minimumpotentiale für eine gegebene Versuchsordnung bestimmen.

Die Spitze ist in eine Kugel von 1 cm Radius eingelötet und durch eine Schwefelstange von 10 cm Länge isoliert. An der Kugel befindet sich ein 4 mm dicker kurzer Messingstift, der durch Drehen des beweglichen Teiles mit einem von der oberen Elektrode ausgehenden 7-förmigen, vertikal abwärts gerichteten Messingstift in Kontakt gebracht werden kann. Die beiden Stifte sind am Ende mit Siegellack überzogen, um jede störende Spitzenwirkung daselbst auszuschließen. Die Spannungsmessung erfolgt mit einem Braunschen Elektrometer. Die Messungen umfassen ein Druckintervall von Atmosphärendruck bis Wasserpumpenvakuum. Durch allmähliche Elektrizitätszufuhr wurde die Kugelelektrode bis zur Entladungsspannung geladen, nachdem dieselbe bestimmt war, bis nahe an den gleichen Betrag geladen und durch Drehung des beweglichen Teiles der Kontakt mit der Spitze hergestellt. Die Spannung fiel dann auf den in der Tabelle mit V_0 bezeichneten Wert.

Die obere Grenze des Meßbereiches des Elektrometers war 10000 Volt. Da diese Spannung nicht überschritten wurde, so ließ sich die Entladung der Kugelelektrode erst von einer bestimmten Druckverminderung an messen; die Grenze liegt etwa bei 350 mm Hg. Jede Beobachtung wurde dreimal hintereinander ausgeführt.

Tab. 1 (p. 229) gibt die Resultate einer Beobachtungsreihe mit einer Platinspitze aus 0,3 mm dickem Draht, oben geschärft, Länge 1,5 cm.

Die Übereinstimmung der einzelnen unmittelbar hintereinander gemachten Beobachtungen ist genügend genau. Dagegen läßt eine gesetzmäßige Beziehung zwischen den Kugel- und Spitzenpotentialen sich nicht erkennen. Oberhalb des Druckes von 340 mm war eine Entladung der Kugel wie aus der Tabelle ersichtlich, mit der Maximalspannung von 10000 Volt überhaupt nicht zu erreichen.

Trägt man nach P. Ewers¹⁾ die Minimumpotentiale als Ordinaten, die Quadratwurzeln aus den Drucken als Abszissen auf, so ergeben sich nachstehende Kurven.

1) P. Ewers, Ann. d. Phys. 17. p. 813. 1905.

Tabelle 1.

Nr.	Druck in mm Hg	- Elektrizität		- Elektrizität		+ Elektrizität		+ Elektrizität	
		V_{∞} Kugel	V_s Kugel	V vor Ver- bindung mit der Spitze	V_s Spitze	V_{∞} Kugel	V_s Kugel	V vor Ver- bindung mit der Spitze	V_s Spitze
1	740	> 10000	—	10000	5500	> 10000	—	10000	7100
		"		"	5600	"		"	"
		"		"	5500	"		"	"
2	640	> 10000	—	10000	5500	> 10000	—	10000	7000
		"		"	"	"		"	"
		"		"	"	"		"	7100
3	540	> 10000	—	10000	5400	> 10000	—	10000	6800
		"		"	"	"		"	6400
		"		"	"	"		"	6500
4	440	> 10000	—	10000	5000	> 10000	—	10000	6000
		"		"	"	"		"	5900
		"		"	"	"		"	"
5	340	10000	8000	6000	4500	9200	9000	9000	5600
		7000	2200	"	4400	"	"	"	5400
		6400	"	"	4600	"	"	"	5500
6	240	7000	8000	4500	3750	8000	6200	8500	5500
		6000	2500	"	"	"	6000	"	"
		4800	2000	"	"	"	"	"	"
7	140	5900	5200	5900	4700	7000	4500	6700	5400
		6000	"	6000	"	"	5000	"	"
		"	"	"	"	"	4500	"	"
8	40	3700	2400	3700	3200	4200	1800	4200	1200
		"	"	"	"	"	1200	"	"
		"	"	"	"	"	"	"	"

Diese beiden Größen stehen nach Hrn. Ewers in linearer Abhängigkeit, was zwischen den Drucken 140 und 540 mm für beide Elektrizitäten hier zutrifft.

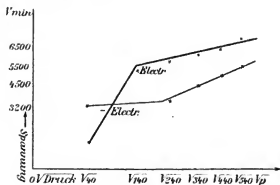


Fig. 2.

Doch ist folgendes zu bemerken. Der steile Abfall für Elektrizität zwischen 140 und 40 mm beruht auf der für positive Elektrizität bei niedrigen Drucken charakteristischen Eigentümlichkeit (diese Erscheinung, die sich bei Kugelelektroden zeigt, tritt also bei einer *stumpfen* Spitze ebenfalls auf), bei Überladung bis auf einen wesentlich kleineren Restbetrag zu sinken als die negative dies tut. Die Reihe 7 in Tab. 1 hat für negative Elektrizität einen abnorm hohen Wert für die Spitzen V_s ; es muß dabei ein unaufgeklärter Zufall mitgewirkt haben. Ich habe dann die Versuche mit einer wesentlich feineren Spitze aus Silberplatin ausgeführt. Die folgende Tabelle und Kurve veranschaulicht die Resultate.

Tabelle 2.

\sqrt{p}	5,5	11,4	15,1	18,8	20,7	23	25	27,4
$V_{s/100} -$	15	17	18	22	24	28	28	32
$V_{s/100} +$	22	26	30	35	36	42	46	48

Hier ist die Beziehung weit besser erfüllt, daß das Minimumpotential und die Wurzeln aus den Drucken in linearer Ab-

hängigkeit stehen. Der Charakter der Entladung war in allen Fällen disruptiv; abnorme Zerstreuungen, die einen Schluß

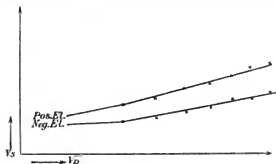


Fig. 3.

auf lichtlose Entladung ziehen lassen würden, war in keinem Falle vorhanden.

9. Einfluß des Magnetfeldes.

Bei der Einwirkung eines Magnetfeldes auf die Spitzenentladung treten deutliche polare Unterschiede auf.

Zur Erzeugung des Feldes dienten zwei Drahtringe, von derselben Art wie der in Fig. 1 auf p. 218 abgebildete Ring *R*. Der Durchmesser eines Ringes beträgt 76 cm, die Windungszahl 450. Die Feldstärke eines solchen Ringes beträgt pro Ampère Magnetisierungsstrom 7 C.G.S.; also bei der Maximalstromstärke von 40 Amp. war $H = 280$ C.G.S.

Die Einwirkung auf die negative Spitzenladung überwiegt bei weitem. Ich glaube, daß dies darin seinen Grund hat, daß die Kraftlinien bei positiver Spitzenstrahlung eine ausgeprägtere Neigung zeigen in der Achse der Spitze zu verharren.¹⁾ Die negativen Kraft- und Strömungslinien werden stärker nach dem benachbarten Leiter, in diesem Fall das Drahtnetz, hingezogen. Wurde statt der Spitze die gegenüberliegende Kugel geladen und das Magnetfeld erregt, so zeigte sich ein stärkerer Einfluß des Feldes auf die positive Ladung.

1) Vgl. auch H. Sieveking, Inaug.-Diss. p. 40. Freiburg 1899 und A. Moehlmann, Inaug.-Diss. Freiburg p. 35. 1901.

Das Elektroskop wurde fast immer bis auf einen kleinen Restbetrag entladen; bei negativer Ladung war dieser Rest stets größer. Dies steht in Einklang mit O. Lehmanns¹⁾ Beobachtungen. Auffallend ist, daß das im allgemeinen geerdete Drahtnetz eine Ladung unter dem Einfluß des Magneten wieder bei negativem Vorzeichen viel leichter verliert als bei positivem.

Die entladende Wirkung des Magneten wird wesentlich schwächer, fast verschwindend klein, wenn die benachbarte Kugel nicht geerdet ist. Dies deutet wohl am meisten auf eine Strömung hin. Die entladende Wirkung des Magneten wächst im allgemeinen mit der Stromstärke, erreicht aber rasch ein Maximum; es tritt dann ein plötzlicher Abfall ein bis zu einem Restwert, der meist weit unter der Entladungsspannung liegt. Dieser Wert bleibt indessen selbst durch das stärkste Feld, das ich erregen konnte, unbeeinflußt.

10. Entladung unter Parallelschaltung von Kapazitäten.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen könnte der Einwand geltend gemacht werden, daß der hypothetische lichtlose Strom nicht zu erkennen sei, weil bei der geringen Elektrodenkapazität der kleinste Elektrizitätsverlust die Spannung beträchtlich vermindere und daß dann die Hauptbedingung für diesen Strom, *unmittelbare* Annäherung an den Entladungsgradienten nicht mehr erfüllt sei. Der Strom könnte also vorhanden sein und wieder erlöschen.

Deshalb habe ich den Entladungsvorgang unter Anschaltung einer *Kapazität* untersucht.

Die Faktoren, die den Stromdurchgang durch eine Gasstrecke beeinflussen, sind 1. die äußere elektromotorische Kraft, 2. die Spannung an den Enden der Gasstrecke, 3. die Kapazität des Systems, 4. der Widerstand des Systems.

W. Kaufmann²⁾ hat für einen Entladungsvorgang die Bedingungen untersucht, unter denen eine kontinuierliche Gasentladung bei Veränderung dieser Faktoren intermittierend wird. Ich habe versucht, in der von ihm angestellten Rich-

1) O. Lehmann, Boltzmann-Festschrift p. 207. 1904.

2) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2 p. 173. 1900.

tung messende Versuche zu machen. Es galt für eine gegebene Gasstrecke zuerst die *charakteristische Kurve*, die Abhängigkeit von Spannung und Stromstärke zu ermitteln; alsdann eine zur Entladungsstrecke parallel geschaltete Kapazität zu verändern und zu prüfen, ob bei einem bestimmten Wert der letzteren die kontinuierliche Entladung intermittent würde. Ich benutzte dazu das auf p. 218 abgebildete vertikal gestellte Ei. Die obere Elektrode war eine Stahlspitze, die untere bewegliche eine Magnesiumscheibe von 12 cm Durchmesser. Als Kapazitäten wurden zwei große Papierkondensatoren verwandt. Die Kapazität derselben wurde mit dem ballistischen Galvanometer gemessen und zu 4,2 und 6,8 Mikrof. bestimmt.

Der eine der Kondensatoren ist in 30 Abteilungen geschaltet, die einzeln angeschlossen werden können. Die Isolation ist für Spannungen bis 2000 Volt eine recht gute. Sei V_m die Spannung, bei der die Entladung einsetzt, V_d die Spannung während des Durchganges, so wird man, da die Differenz $V_m - V_d$ bei Drucken zwischen $1/10$ und $1/100$ mm für beide Elektrizitäten sehr verschieden ist, deutliche polare Unterschiede bekommen.

Unter sonst ganz gleichen Bedingungen (Druck, äußere elektromotorische Kraft, Abstand zwischen Scheibe und Spitze) erfolgte ein Durchgang der positiven Elektrizität mit einer Stromstärke von $1/10$ bis 1 Milliamp., während der Durchgang negativer Elektrizität sich nur mit dem Quadrantenelektrometer erkennen ließ. Der Strom konnte bei Versucherscheinungen stets durch das Magnetfeld des Ringes R eingeleitet werden, stieg aber nach Abstellen des Feldes stets an. Mit steigender Stromstärke stieg auch stets die Entladungsspannung. Beispielsweise war für $p = 0,05$ mm:

V_m (Volt)	+725	765	785	810	840	865
i (Skalenteile) . .	15	17	23	26	28	35

Die Fundamentalbedingung für einen labilen Zustand, daß bei zunehmender Stromstärke die Spannung sinkt, also dE/di negativ wird, ist hier nicht erfüllt; es stand zu erwarten, daß infolgedessen durch Anschaltung von Kapazität die Entladungserscheinung nur im Moment des Anschaltens vorübergehend gestört, d. h. die Stromstärke dem Sinken der Spannung ent-

sprechend etwas gemindert würde, daß dagegen nach Vollzug der Ladung des Kondensators die Glimmentladung völlig unverändert fort dauern würde. Dies war in der Tat der Fall bei kleiner Kapazität. Wurde aber die Kapazität stufenweise vergrößert, so lagerte sich die von O. Lehmann entdeckte Kondensatorentladung über die Glimmentladung, welche aus der Kaufmannschen Theorie nicht abgeleitet werden kann, wenigstens weder in dessen Abhandlung noch in der neuesten Ausführung von H. Th. Simon¹⁾ Erwähnung findet.

Man erhält dabei prachtvolle Lichterscheinungen²⁾, welche für denjenigen, der sie noch nie gesehen hat, sehr überraschend sind. Als Ursache könnte man sich ein von der Wärmeleitung der Elektrode etc. abhängiges lokales Anwachsen der Temperatur denken, welches vorübergehend Umschlag der Glimmentladung in Funken bez. Lichtbogenentladung bedingt infolge der Bildung von Metaldampf an den erhitzten Stellen; durch den starken Strom und durch Oszillation der Ladung wird der Kondensator völlig entladen, auch wird Wärme zur Dampfbildung gebraucht, so daß die Temperatur wieder sinkt und die Glimmentladung fort dauert, bis wieder aufs neue Umschlag erfolgt. Wird die Kapazität so weit erhöht, daß überhaupt die blitzartigen Entladungen auftreten, so erfolgen sie in um so größeren Intervallen, je höher der Betrag der Kapazität ist.

Geändert wurde durch Zuschaltung der Kapazität nur die Zahl der in einer bestimmten Zeit erfolgenden stoßweisen Entladungen, ferner der Entladeverzug. Letzterer ließ sich durch kurze Erregung des Magnetfeldes immer beseitigen. Wurde der Kondensator nicht dauernd mit der Batterie verbunden, sondern durch eine automatische Vorrichtung lediglich die durch mangelhafte Isolation verlorene Elektrizität erneuert, so zeigte sich kein abweichendes Verhalten. Die automatische Vorrichtung bestand in einem für hohe Spannungen umgeänderten Quadrantenelektrometer, dessen Nadel einen Relaiskontakt schließen konnte, worauf für kurze Zeit die Verbindung des Kondensators mit der Batterie hergestellt wurde. Ein Läutewerk zeigte dies an und sorgte gleichzeitig für die

1) H. Th. Simon, *Physik. Zeitschr.* 6. p. 301. 1905.

2) O. Lehmann, *Ann. d. Phys.* 7. p. 7. 1902.

nötige Erschütterung, um die Elektrometernadel zurückzutreiben. Es gelang hier nicht, bei stundenlangem Unterhalten einer Spannung dicht *unterhalb* des Entladungsgradienten, eine Entladung zu erhalten, wie dies bei Erregung des axialen Magnetfeldes immer der Fall war.

Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Versuchen sind hier die Bedingungen für das Zustandekommen des lichtlosen Stromes die denkbar günstigsten. Bei dem Auftreten desselben hätte sich aber eine Weiterionisierung durch Ionenstoß bilden müssen, da die Feldstärke annähernd konstant gehalten wurde und somit eine rasch gesteigerte Leitfähigkeit der Gasstrecke, die zu einer Entladung (vielleicht so rasch, daß eben nur Entladung zu bemerken) hätte führen müssen. Das war aber *nicht* der Fall.

Ergebnisse.

1. Wenn auch die Versuche über Spitzenentladung noch kein vollständig geklärtes Bild geben, so *beweisen* doch die Versuche mit Innenladung (Kap. 4), daß ein *lichtloser* Strom, wie ihn die elektrolytische Theorie fordert, *vor* der Entladung nicht vorhanden ist.

Bei sorgfältiger Auswahl des *Isoliermaterials* für die Stützen eines geladenen Konduktors und Vermeidung *jeder äußeren Luftleitung* ist die Isolation des Vakuums für Spannungen *unterhalb* der Entladungsgrenze eine *vollständige*. Eine Zerstreuung, die mit einem lichtlosen Strom *notwendig* verknüpft sein muß, ist *elektrometrisch nicht* nachzuweisen.

2. In *weiten* Gefäßen wird der *Dunkelraum* durch die Anwesenheit einer stark ionisierenden Substanz *nicht* beeinträchtigt, was gegen die Auffassung desselben als *Verarmungsbereich* im Sinne der *elektrolytischen* Theorie spricht.

3. Die Versuche über *Ladungsteilung* (Kap. 7) haben ergeben, daß eine *Ungleichheit* der Kapazität bei positiver und negativer Ladung nicht vorhanden ist, also auch die *früher* von O. Lehmann angenommene Doppelschicht *vor* Eintritt der Entladung *nicht* existiert.

4. Die von J. Elster und H. Geitel im luftgefüllten Raum nachgewiesenen außerordentlich schwachen Ströme, auf Grund deren Hr. Kaufmann die Charakteristik des licht-

losen Stromes aufstellt, sind in einem *vor jeder Ionisierung geschützten* Raum *nicht* vorhanden.

Die ganzen Versuche sprechen für den rein *disruptiven* Charakter des Entladungsvorganges.

5. Bekanntlich ist die elektrische Feldstärke *allein* nicht imstande, die entgegengesetzten Elektronen im Molekül ihrer gegenseitigen Attraktion zu entziehen. Man müßte also vom Standpunkt der Elektronentheorie mit O. Lehmann schließen, daß heftige innere Bewegungen im Molekül hinzukommen, welche durch Zentrifugalkraft etc. die Wirkung des Feldes unterstützen.

Eine Aufklärung dürfte vielleicht am ehesten durch genaues Studium der ebenfalls zunächst völlig rätselhaften magnetischen Einflüsse, der Verminderung des Entladungsgradienten und der Vermehrung der Ladungszerstreuung, zu erhoffen sein, wofern ein Magnetfeld auf die Elektronenbewegung im Molekül beschleunigend oder verzögernd einwirken, oder die dielektrische Festigkeit vermindern kann.

Karlsruhe, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, März 1906.

(Eingegangen 12. März 1906.)

**2. Zur Theorie des Abtropfens
mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung
der Kapillaritätskonstanten durch Tropfversuche;
von Theodor Lohnstein.**

Die folgenden Zeilen sind der Aufhellung eines Problems gewidmet, in dessen Formulierung merkwürdigerweise bis heute eine gewisse Unklarheit herrscht, trotzdem die theoretischen Grundlagen zu seiner Erledigung seit reichlich einem Jahrhundert vorhanden sind. Und dabei handelt es sich um eine der alltäglichsten Erscheinungen, deren Realisierung experimentelle Hilfsmittel besonderer Art nicht erfordert, die aber auch zwecks messender Verfolgung Gegenstand vieler Experimentaluntersuchungen seitens der Physiker und Chemiker gewesen ist. Wir meinen das Problem der *Tropfengröße*, und zwar im Gegensatz zu den auf einer Unterlage *ruhenden* Tropfen, bei denen Theorie und Messung in befriedigendem Einklang miteinander stehen, die *fallenden* Tropfen, wie sie durch Abfallen von benetzten Oberflächen oder beim langsamen Ausfluß aus Röhren entstehen.

Man weiß natürlich seit langem, daß die Tropfenbildung eine Kapillaritätserscheinung ist und man daher ihr theoretisches Studium auf das Grundgesetz der Oberflächenspannung stützen muß, aber in der Art und Weise, wie man dies tat, hat man bisher einen prinzipiellen Fehler begangen, indem man einen für andere Kapillarerscheinungen gültigen Satz ohne weiteres auf diesen Fall übertrug, ohne sich darüber klar zu werden, daß dessen Besonderheit eine solche Verallgemeinerung nicht gestattete. Wir wollen uns der Einfachheit halber im folgenden auf Tropfen beschränken, die an kreisförmigen Platten oder Öffnungen zustandekommen; sie stellen sich dann, solange sie noch an der betreffenden Fläche oder Mündung hängen, als Rotationskörper verschiedener Form

dar, von denen sich nach Eintritt der Bedingung des Tropfenfalles der untere Teil als *fallender* Tropfen löst. Die beiden Hauptfragen, die in der Theorie des Abtropfens zu beantworten sind, sind nun diese:

1. Wodurch ist die Bedingung des Tropfenfalles gegeben?

2. Welches ist das Verhältnis der sich abtrennenden Flüssigkeitsmasse, d. h. der Masse des *fallenden* Tropfens, zu der unmittelbar vor dem Tropfenfalle an der Mündung befindlichen Gesamtmasse des *hängenden* Tropfens?

Die Beantwortung dieser beiden Fragen schließt als Folgerung die Lösung der praktischen Hauptfrage in sich, der Frage nach der Abhängigkeit der Tropfengewichte von dem Halbmesser der Ausflußmündung beim Abtropfen aus Röhren.

Man hat dieses letztere Problem bisher recht kurz theoretisch folgendermaßen erledigt. Das bekannte Gesetz der Kapillarröhren, wie es sich sowohl experimentell als auch aus der Laplace-Gaüssschen Kapillaritätslehre ergibt, zeigt, daß von der Längeneinheit der Berührungslinie einer vollständig benetzten vertikal gerichteten Körperoberfläche mit einer Flüssigkeit ein Flüssigkeitsquantum über das Niveau gehoben wird, das für eine gegebene Flüssigkeit konstant ist, die sogenannte Kapillaritätskonstante α . Derselbe Satz gilt für das vollständig benetzte vertikale parallele Plattenpaar sowie für beliebige vertikal stehende vollständig benetzte Flächen. Dieses in den angeführten Fällen (aber nur für die vertikal stehenden Flächen) durch die Beobachtung streng bestätigte Theorem hat man nun verallgemeinert, indem man die Behauptung aufstellte, daß die Längeneinheit einer jeden Linie, der vermöge der Kapillarkräfte ein gewisses Flüssigkeitsquantum anhaftet, im Maximum ein der Kapillaritätskonstante α gleiches Flüssigkeitsquantum trägt. Ist r der Halbmesser der Berührungslinie, längs der ein einen Umdrehungskörper bildender Tropfen an einem festen Körper hängt, so sollte hiernach das Gewicht eines solchen Tropfens $= 2r\pi\alpha$ sein, wobei zwischen *hängendem* und *fallendem* Tropfen meist gar nicht unterschieden wurde. Auf Grund dieser Überlegung hat z. B. Quincke¹⁾

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 134. 135. 138.

die Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle aus deren von dünnen Drähten abfallenden Tropfen berechnet, und diese Darlegung ist auch in die Lehrbücher von Wüllner und Müller-Pouillet-Pfaundler übergegangen. In derselben Weise wird der Gegenstand noch in der neuesten Auflage (1905) von Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik (p. 237 und 240) vorgetragen. Nun haben aber schon die alten Versuche von Hagen ergeben, daß jene Formel die tatsächlichen Tropfengewichte gewöhnlicher tropfbarer Flüssigkeiten wie Wasser nicht einmal annähernd wiedergibt. Dasselbe Ergebnis hatten auch die Bestimmungen späterer Untersucher wie J. Traube¹⁾ und F. Eschbaum²⁾, von dem letzteren selbst allerdings nicht hervorgehoben, aber aus den von ihm mitgeteilten Zahlen herauszulesen. J. Traube, der den Zusammenhang der Tropfengröße mit der Kapillaritätskonstante zum Gegenstand besonders eingehender Forschungen machte, hat denn auch seine Versuche nicht nach der einfachen von Quincke benutzten Formel berechnet, sondern vielmehr, auf die Aufstellung eines analytischen Ausdruckes für das Tropfengewicht überhaupt verzichtend, die Tropfengewichte einer größeren Reihe von Flüssigkeiten mit dem Tropfengewicht des Wassers bei der gleichen Abtropffläche verglichen und daraus nach einer ebenfalls unrichtigen Formel unter Einbeziehung des sogenannten Randwinkels die Kapillaritätskonstante berechnet, wobei die Kapillaritätskonstante des Wassers — bei Traube Produkt aus Oberflächenspannung und Randwinkelkosinus — als bekannt angesehen und anderweitigen Bestimmungen entnommen wurde.

Die Fehler der genannten Autoren erklären sich dadurch, daß, mit Ausnahme von Quincke, der es unrichtig tat, keiner von ihnen auf das Fundament der ganzen Theorie, die Differentialgleichung der Tropfenoberfläche, zurückgegangen ist; dies werden wir im folgenden tun und dadurch zu einer zwar nicht eleganten, aber strengen und mit der Erfahrung übereinstimmenden Erledigung des Problems gelangen.

1) J. Traube, Journ. f. pr. Chem. 34. 1886.

2) F. Eschbaum, Ber. d. deutsch. pharmaz. Ges. 1900. Heft 4.

I.

Da wir uns auf den Fall der Tropfen mit kreisrunder Basis beschränken, so haben wir es mit einer gewöhnlichen Differentialgleichung, der Differentialgleichung der Meridiankurve der Tropfenoberfläche, zu tun. Sie lautet bekanntlich:

$$(A) \quad \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{2}{a^2}(h-y),$$

in der die vertikale Koordinate y entgegengesetzt der Richtung der Schwere positiv gerechnet ist. a hat darin die Bedeutung, daß $\frac{1}{2}a^2(\sigma_1 - \sigma_2)$ die an der Grenze zweier Flüssigkeiten von den spezifischen Gewichten σ_1 und σ_2 herrschende Oberflächenspannung ist. h ist eine Konstante, deren Wert sich durch eine Grenzbedingung bestimmt. Von der entsprechenden Differentialgleichung des auf einer Unterlage ruhenden Tropfens unterscheidet sich (A) durch das Vorzeichen des auf der rechten Seite vorkommenden y . Die Gleichung enthält, wie man sieht, zwei Parameter; durch die Einführung von a als Längeneinheit kann einer derselben jedoch sofort fortgeschafft werden. Setzt man nämlich $x = a\bar{x}$, $y = a\bar{y}$, $h = a\bar{h}$, so erhält man eine Differentialgleichung, die genau die Form wie (A) hat, nur daß an Stelle von $2/a^2$ rechts 2 steht; läßt man der Einfachheit halber die Striche über \bar{x} , \bar{y} , \bar{h} wieder fort, so resultiert also:

$$(B) \quad \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = 2(h-y),$$

eine Gleichung, die den weiteren Entwicklungen zugrunde gelegt werden soll. Man kann sie ersetzen durch das System der beiden Differentialgleichungen

$$(C) \quad \begin{cases} a) & \frac{d(xu)}{dx} = 2x(h-y), \\ b) & \frac{dy}{dx} = \frac{u}{\sqrt{1-u^2}}. \end{cases}$$

In ihnen ist

$$u = \frac{y'}{\sqrt{1+y'^2}},$$

d. h. der Sinus des Winkels, den die Tangente der Meridiankurve im Punkte (x, y) mit der Horizontalebene bildet.

Als Anfangspunkt des Koordinatensystems soll der tiefste Punkt des Tropfens gewählt werden; h ist alsdann der reziproke Wert des Krümmungshalbmessers in diesem Tropfenscheitel, für den ja die beiden Radien der Hauptkrümmungen zusammenfallen.

Von fundamentaler Wichtigkeit für unsere folgenden Erörterungen ist der nunmehr abzuleitende Ausdruck für das Volumen eines Tropfenabschnittes, der durch den den Scheitel enthaltenden Teil der Oberfläche und einen in der Entfernung y vom Scheitel geführten Horizontalschnitt begrenzt ist. Dieses Volumen wird gegeben durch das Integral

$$J = \pi \int_0^y x^2 dy.$$

Durch partielle Integration erhält man hieraus

$$J = \pi x^2 y - 2\pi \int_0^x xy dx$$

und daraus wieder mit Benutzung der Gleichung (C, a):

$$\begin{aligned} J &= x\pi u + x^2\pi(y-h), \\ (D) \quad &= x\pi(u + x(y-h)). \end{aligned}$$

Man kann diesem Ausdruck auch die Gestalt geben

$$J = \frac{x^3\pi}{2} \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right),$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die beiden Hauptkrümmungsradien der Tropfenoberfläche im Punkte (x, y) sind; indessen bietet dieser Ausdruck weiter keinen Vorteil vor der Formel (D) und ist hier nur der Vollständigkeit halber angeführt worden.

Ein hängender Tropfen mit einer ebenen Basisfläche vom Halbmesser r hat das Volumen

$$a^2 r \pi \left(\sin \vartheta + \frac{r \left(y_0 - \frac{a^2}{\varrho_0} \right)}{a^2} \right);$$

darin hat a die frühere Bedeutung, ϑ ist der Winkel, den das Kurvenelement der Meridiankurve an der Berührungslinie bez. am Röhrenrande mit der Horizontalebene einschließt, y_0 ist die Höhe des Tropfens vom Scheitel bis zur Basis, ϱ_0 ist

der Krümmungsradius im Tropfenscheitel. Der vorstehende Ausdruck ist unmittelbar aus (D) herzuleiten, indem man darin x durch r/u , y durch y_0/a , h durch a^2/ϱ_0 , u durch $\sin \vartheta$ ersetzt. Vernachlässigt man ferner das spezifische Gewicht der Luft, und ist σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, so ist $\frac{1}{2} a^2 \sigma = \alpha$ die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit, und somit

$$2 r \pi \alpha \left(\sin \vartheta + \frac{r \left(y_0 - \frac{a^2}{\varrho_0} \right)}{a^2} \right)$$

das Gewicht des hängenden Tropfens.

Man erkennt aus der vorstehenden Formel, daß die Quincke-Kohlrauschsche Formel für den fallenden Tropfen, $m = 2 r \pi \alpha$, falsch ist, denn der Faktor

$$\sin \vartheta + \frac{r \left(y_0 - \frac{a^2}{\varrho_0} \right)}{a^2}$$

ist im allgemeinen von 1 verschieden, wie wir später zeigen werden, sogar meist kleiner als 1 und der fallende Tropfen überdies nur ein Bruchteil des hängenden.

II.

Wie man sieht, kommt die ganze Frage auf das Studium der Wertschwankungen hinaus, denen der Ausdruck

$$V = u + x (y - h)$$

unterliegt. Diese Untersuchung wird dadurch sehr erschwert, daß es leider nicht möglich ist, die Differentialgleichung (B) mit Hilfe bekannter Funktionen zu integrieren. Dasselbe gilt zwar auch für die sich von (B) nur durch ein Vorzeichen unterscheidende Differentialgleichung des ruhenden Tropfens, aber bei letzterer sind wir insofern besser daran, als wir den Zusammenhang zwischen der Kapillaritätskonstante und den der Messung zugänglichen Raumgrößen wenigstens annähernd durch endliche Ausdrücke darstellen können. In dem vorliegenden Fall müssen wir auch darauf verzichten; hier bleibt uns nur der Weg der mechanisch-numerischen Integration der Differentialgleichung übrig, ein Weg, der zwar mühsam und zeitraubend ist, dafür aber den Vorzug hat, unangreifbare Resultate zu liefern. Diesen Weg haben wir nun tatsächlich betreten, indem wir die Differentialgleichung (B) für eine Reihe

von Werten des Parameters h numerisch integrierten. Dabei wurde das ganze für die Versuchspraxis in Betracht kommende Wertintervall von h berücksichtigt, indem wir mehr oder weniger große Stücke der Kurve für die Werte des Parameters: $h=0,5; 0,85; 1,0; 1,25; 1,5; 1,6; 1,7; 1,7975; 1,82; 1,91; 2,0; 2,1; 2,2; 2,3; 2,4; 2,5; 3,0$ und $4,0$ berechneten. Für sehr kleine h endlich wurde die in diesem Falle absolut konvergente Reihenentwicklung benutzt.

Wir haben nunmehr über das von uns bei der mechanischen Integration der Differentialgleichung eingeschlagene Verfahren zu berichten. C. Runge hat in einer vor längerer Zeit erschienenen Arbeit¹⁾ ein hierher gehöriges Verfahren angegeben und unter anderem durch die oben erwähnte Differentialgleichung des ruhenden Tropfens exemplifiziert. Der von Runge entwickelte Algorithmus ist zwar gedanklich sehr elegant, bei einer Probe mit seiner praktischen Ausführung fand ich jedoch, daß er zwecks Vermeidung von Rechenfehlern zu große Aufmerksamkeit erfordert. Ich wandte mich daher dem sozusagen natürlichen alten Verfahren zu, das auf der Benützung der ersten Glieder der Taylorschen Reihe beruht. Man kann mit demselben, von dem Tropfenscheitel ausgehend, beliebig viele Punkte der Meridiankurve berechnen. Die dabei geltenden Anfangsbedingungen sind: Für $x=0$ ist $y=0$ und $u=0$. Von einem schon bekannten Punkte x, y, u geht man zu dem benachbarten mit der Abszisse $x + \delta x$ über durch folgendes ans (C) unmittelbar sich ergebende Gleichungssystem:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{u}{\sqrt{1-u^2}}, \quad \frac{du}{dx} = -\frac{u}{x} + 2(h-y),$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{\frac{du}{dx}}{(1-u^2)^{3/2}}, \quad \frac{d^2u}{dx^2} = -\frac{dx}{x} + \frac{u}{x^2} - 2\frac{dy}{dx}.$$

Es ist dann für den nächsten Kurvenpunkt

$$\text{Abszisse} = x + \delta x,$$

$$\text{Ordinate} = y + \frac{dy}{dx} \delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2y}{dx^2} \delta x^2 + \dots$$

$$\text{Sinns des Tangenten-} \\ \text{neigungswinkels} = u + \frac{du}{dx} \delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2} \delta x^2 + \dots$$

1) C. Runge, Math. Ann. Bd. 46. p. 167.

Wenn man, wie hier meist geschehen, $\delta x = 0,1$ nimmt, so reicht man, solange $dy/dx < 1$, für physikalische Zwecke mit den hingeschriebenen Gliedern aus; man kann aber auch, wenn man will, noch die Glieder mit der dritten Potenz annähernd berücksichtigen, da man nach Berechnung der ersten beiden Punkte der Kurven, bei denen man die dritten Differentialquotienten ja noch streng ausrechnen mag, für die folgenden Punkte aus jenen in einfacher Weise Näherungswerte der dritten Ableitungen herleiten und für die weitere Berechnung verwenden kann. Dies habe ich bei einigen der Kurven ausgeführt.

Ist $dy/dx > 1$, so vertauscht man, wie auch C. Runge bei seinem Algorithmus, die unabhängigen Variablen und geht also folgendermaßen vor, indem man $v = \sqrt{1 - u^2}$ einführt:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{v}{\sqrt{1-v^2}}, \quad \frac{dv}{dy} = \frac{v}{x} - 2h + 2y,$$

$$\frac{d^2x}{dy^2} = \frac{\frac{dv}{dy}}{(1-v^2)^{3/2}}, \quad \frac{d^2v}{dy^2} = 2 - \frac{\frac{dx}{dy} \cdot \frac{dv}{dy}}{x} - \frac{v}{x^2}.$$

Das Weitere dann wie oben, nur daß jetzt die Entwicklung nach Potenzen von δy erfolgt.

Da für die Versuchspraxis die in der Nähe des Tropfenscheitels gelegenen Punkte meist nicht in Betracht kommen, so wurde bei einigen der Kurven auch je nach dem Werte von h mit einem anderen Punkte begonnen, dessen Koordinaten und zugehörigen Wert von u man dann durch die in der Nähe des Punktes $x=0$, $y=0$ geltende Mac Laurinsche Reihe berechnet. Setzt man

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n, \quad u = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n x^n,$$

so ist $c_0 = c_1 = 0$, $\gamma_0 = 0$; die Reihe für y enthält nur gerade, und jene für u nur ungerade Potenzen von x . Die Werte der Koeffizienten c_n und γ_n für die ersten Potenzen sind:

$$c_2 = \frac{h}{2}, \quad \gamma_1 = h,$$

$$\gamma_3 = -\frac{h}{4}, \quad c_4 = \frac{1}{8} h^3 - \frac{1}{16} h,$$

$$\gamma_5 = -\frac{1}{24} h^3 + \frac{1}{48} h, \quad c_6 = \frac{1}{16} h^5 - \frac{5}{72} h^3 + \frac{1}{288} h,$$

$$\gamma_7 = -\frac{1}{64} h^5 + \frac{5}{288} h^3 - \frac{1}{1152} h,$$

$$c_8 = \frac{5}{128} h^7 - \frac{35}{512} h^5 + \frac{41}{2304} h^3 - \frac{1}{9216} h,$$

$$\gamma_9 = -\frac{1}{128} h^7 + \frac{7}{512} h^5 - \frac{41}{11520} h^3 + \frac{1}{46080} h.$$

Wir wollen jetzt eine Bezeichnung definieren, von der wir im folgenden mehrfach Gebrauch zu machen haben. Wenn im Anfangsteil der Kurve u stetig von 0 bis 1, d. h. der Tangentenneigungswinkel von 0 bis $\pi/2$ wächst, so wollen wir diesen Teil der Meridiankurve ihren ersten Quadranten nennen. Wir werden später sehen, daß erst von einem bestimmten Werte des Parameters h ab die Meridiankurve einen vollständigen ersten Quadranten hat. Für die höheren Werte von h , etwa von $h = 2$ ab, interessieren von den Punkten der ersten Quadranten nur die unmittelbar in der Nähe von $u = 1$ gelegenen Punkte; in diesen Fällen konnte daher auf die schrittweise Integration der Kurve innerhalb des ersten Quadranten um so eher verzichtet werden, als hier eine Methode existiert, vermöge deren die Koordinaten des zu $u = 1$ gehörigen Kurvenpunktes, des Endpunktes des ersten Quadranten, in verhältnismäßig einfacher Weise direkt numerisch ausgewertet werden können. Es ist dies das von mir in einer früheren Arbeit¹⁾ für die auf einer Unterlage ruhenden Tropfen mittlerer Größe auseinandergesetzte Verfahren. Bei demselben wird die zu $u = 1$ gehörige Abszisse $x = R$ mit steigender Annäherung durch eine Kette algebraischer Gleichungen geliefert, während das zugehörige y bei Verwendung der ersten vier Reihenkoeffizienten hinlänglich genau durch den Ausdruck

$$c_2 R^2 + c_4 R^4 - 4 c_6 R^6 + 16 c_8 R^8$$

gegeben wird. Von dem so ermittelten Endpunkt des ersten Quadranten aus wurde dann die Kurve in der oben erläuterten Weise numerisch fortgesetzt.

Die Mitteilung unserer Zahlenrechnungen im einzelnen würde einen zu großen Raum beanspruchen, und es mögen

1) Th. Lohnstein, Wied. Ann. 54. p. 720. 1895.

daher vorstehende Angaben über die eingeschlagenen Wege genügen.

III.

Als erstes Resultat unserer Rechnungen ergab sich eine Feststellung, die den tatsächlich zu beobachtenden Tropfenformen entspricht. Man findet nämlich, daß, wenn $h < 1,7975$, die Meridiankurve des Tropfens keinen vollständigen ersten Quadranten hat; in diesen Fällen wächst u von 0 (im Anfangspunkt der Kurve) bis zu einem bestimmten Maximum, das kleiner als 1 ist und natürlich von h abhängt, um von diesem Wendepunkte der Kurve ab wieder stetig auf 0 zu fallen. Der weitere Verlauf der Kurve hat kein physikalisches Interesse; es sei nur kurz erwähnt, daß sie sich in sinusartigen Schwankungen abnehmender Amplitude mit im Endlichen



Fig. 1.
Halbes Profil einer Tropfen-
oberfläche erster Art; $h = 1,5$.

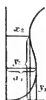


Fig. 2.
Halbes Profil einer Tropfen-
oberfläche zweiter Art; $h = 2,0$.

variabler Periode um die Gerade $y = h$ herum ins Unendliche verliert. — Die Form dieser ersten Art der Tropfenmeridiankurven wird durch Fig. 1 veranschaulicht, welche in 13,3facher Vergrößerung, oder auf Wasser bezogen in etwa 3,4facher Vergrößerung annähernd den Fall $h = 1,5$ darstellt.

Ist $h > 1,7975$, so resultieren Kurven mit vollständigem ersten Quadranten; bei ihnen liegt der Wendepunkt erst im zweiten — dadurch natürlich unvollständig bleibenden — Quadranten; von dem Wendepunkte aus wächst dann u wieder stetig bis 1, wobei sich die Kurve immer mehr der Umdrehungsachse nähert, letzteres um so mehr, je größer h wird; bei unendlich großem h kommt sie ihr also unendlich nahe. Eine Kurve dieser zweiten Art wird durch Fig. 2 dargestellt; sie gibt die Größenverhältnisse des Falles $h = 2$ wieder.

Nach ihrem ferneren Verlauf zerfallen die Tropfenkurven zweiter Art wieder in zwei Klassen; bei der ersten, von $h = 1,7975$ bis zu einem zwischen $h = 2$ und $h = 3$ liegenden Werte des Parameters, nimmt u ohne Wendepunkt von dem Punkte der größten Einschnürung aus von 1 bis 0 ab; bei der zweiten, für höhere Werte von h , hat die Kurve in diesem Abschnitt mindestens zwei Wendepunkte. Annähernd habe ich den Grenzwert des Parameters h , der diese beiden Klassen der Tropfenkurven zweiter Art scheidet, zu 2,5 ermittelt. Jenseits des Punktes, für den zum zweiten Male $u = 0$ wird, verhalten sich die Kurven zweiter Art von denen erster Art nicht verschieden.

Die nachstehende Tabelle enthält für die Kurven zweiter Art unter x_1 und y_1 die Koordinaten des Endpunktes des ersten Quadranten, unter x_2 und y_2 die Koordinaten des Punktes der größten Einschnürung, für den zum zweiten Male $u = 1$ ist, unter ε den Wert des Ausdruckes $\varepsilon = 1 + x_2(y_2 - h)$. Wir werden von dieser Tabelle später noch Gebrauch zu machen haben. Für sehr große h nähern sich x_1 und y_1 dem Werte $1/h$, y_2 dem Werte $2/h$, während x_2 sehr klein gegen x_1 wird; daraus folgt, daß $\varepsilon = 1 + x_2(y_2 - h)$ mit wachsendem h dem Grenzwert 1 znstrebt.

Tabelle 1.

h	x_1	y_1	x_2	y_2	ε
1,7975	0,6473	1,0247	0,6473	1,0247	0,5000
1,82	0,6371	0,9377	0,6357	1,1547	0,5770
1,91	0,6004	0,7814	0,5687	1,3365	0,6734
2,0	0,5600	0,6854	0,4802	1,4048	0,7142
2,1	0,5259	0,6195	0,3956	1,4132	0,7283
2,2	0,4954	0,5667	0,3186	1,3901	0,7370
2,3	0,4699	0,5302	0,2592	1,3427	0,7519
2,4	0,4466	0,4975	0,2118	1,2795	0,7627
2,5	0,4261	0,4696	0,1733	1,2069	0,7759
3,0	0,3474	0,3688	0,08172	0,9147	0,8296
4,0	0,2551	0,2613	0,02488	0,6008	0,9154
∞	0	0	0	0	1,0000

Die dem Parameter $h = 1,7975$ entsprechende Meridiankurve stellt den Übergang zwischen den beiden Kurvenarten

dar; sie hat einen vollständigen ersten Quadranten, dessen Endpunkt aber gleichzeitig ein Wendepunkt ist. Der letzterem zugehörige Abszissenwert wurde zu $x = 0,6473$ berechnet, woraus folgt, daß die maximale Dicke eines hängenden Tropfens zweiter Art an seiner Ausbauchung kleiner als $2 \cdot 0,6473 a = 1,295 a$ ist. Für Wasser würde das etwa 5,05 mm betragen.

Eine weitere Tatsache, die sich aus unseren Rechnungen ergeben hat, ist die Ermittlung einer oberen Grenze, die die Breite eines kreisrunden an einer ebenen Fläche hängenden Tropfens nicht überschreiten kann. Man findet diese Grenze, wenn man die Abszissen R der Meridiankurven aufsucht, für welche u zum zweiten Male gleich Null wird. Die numerische Rechnung lieferte hierfür folgende Zahlen, wobei unter Δ die Werte der Differenz zwischen der zugehörigen Ordinate und dem Parameter h eingetragen sind:

$h = 0,5$	$R = 2,610$	$\Delta = 0,1983$
0,85	2,4518	0,3257
1,0	2,3545	0,3763
1,25	2,1552	0,4470
1,5	1,9032	0,4842
1,82	1,5918	0,4433
1,91	1,5622	0,4049
2,0	1,5605	0,3663
2,2	1,8912	0,2497
2,5	2,106	0,3404

Für unendlich kleine h ist

$$y = h \left(\frac{x^2}{2} - \frac{1}{2^2} \frac{x^4}{(2!)^2} + \frac{1}{2^3} \frac{x^6}{(3!)^2} - \dots \right);$$

man kann aus dieser absolut konvergenten Reihe leicht ableiten, daß y' , also auch u zum zweiten Male für $R = 2,710$ verschwindet. Die zugehörige Ordinate ist gleich $1,401 h$, der Wert der Differenz Δ also gleich $0,401 h$.

Man ersieht aus der vorstehenden Zahlenreihe, daß der in Rede stehende Grenzwert gleich 2,710 ist; anders ausgedrückt: die Breite eines an einer ebenen Platte hängenden Tropfens ist stets kleiner als $2,710 a$.

Noch ein anderes Ergebnis von Interesse enthalten die mitgeteilten Zahlen. Nach (I) ist das Volumen der ihnen ent-

sprechenden, ihre Basisfläche vollständig benetzenden hängenden Tropfen gleich $R^2 \pi \Delta$. Bildet man die Werte dieses Ausdruckes für die einzelnen h , so findet man, daß dieses Volumen innerhalb des Bereiches von $h = 0,85$ bis $h = 1,25$ ein Maximum haben muß. Indem man $R^2 \Delta$ innerhalb dieses Bereiches durch eine ganze Funktion von h zweiten Grades darstellt, findet man, daß dieses Maximum bei $h = 1,124$ liegt und den Wert 6,657 hat. Da das Volumen eines Tropfens bei konstantem h seinen größten Wert erreicht, wenn u zum zweiten Male gleich Null wird, so gibt diese Zahl *den größten Tropfen an, den eine durch die Kapillaritätszahl $a = 1$ charakterisierte Flüssigkeit überhaupt bilden kann*. Der zugehörige Wert von R ist 2,2614 und der Faktor $u + x(y - h)$, der in diesem Falle gleich $R \cdot \Delta$ wird, beträgt 0,937. Um dieses Maximalvolumen für eine beliebige Flüssigkeit zu erhalten, hat man die Zahl 6,657 mit a^3 zu multiplizieren; will man dann zum Tropfengewicht übergehen, so hat man noch den Faktor σ hinzuzufügen. Führt man endlich noch die Kapillaritätskonstante durch die Gleichung $\alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma$ ein, so ergibt sich:

$$\text{Maximalgewicht eines Tropfens} = 18,83 \frac{\alpha^{2/3}}{\sigma^{1/3}}.$$

Das theoretische Maximalgewicht eines hängenden Tropfens ist also direkt proportional der $(\frac{2}{3})^{\text{ten}}$ Potenz der Kapillaritätskonstante und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit. Mit $\alpha = 7,6$ ergibt das bei mittlerer Temperatur für Wasser den Wert 0,395 g.

J. Traube, der meines Wissens zuerst den Begriff der Tropfenmaximalgewichte aufgestellt, ihn aber theoretisch nicht recht klar definiert hat, hat für eine Reihe von Flüssigkeiten auf indirektem Wege aus Versuchen unter Anwendung eines nicht näher mitgeteilten Interpolationsverfahrens die Maximalgewichte zu eruiereu gesucht.¹⁾ Für Wasser fand er auf diese Weise den Wert 0,2330 g. Diese Zahl ist, wie man sieht, erheblich kleiner als das von uns theoretisch berechnete Maximum; sie ist auch tatsächlich entschieden zu niedrig, denn bei Wägungen der Tropfen einer Wasserleitung, deren Ausflußmündung einen Durchmesser von etwa 14 mm hatte, erhielt

1) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. p. 1673.

ich je nach der Schnelligkeit des Ahtropfens Tropfen von 0,22 bis 0,24 g, die teilweise also noch den Traubeschen Maximaltropfen an Größe übertrafen. Die Traubeschen Ermittlungen bezüglich der Maximaltropfen bedürfen hiernach einer Revision; leider fehlte es mir selbst an Muße und Gelegenheit, in dieser Hinsicht systematische Versuche anzustellen.

IV.

Wir kommen nunmehr zur Erörterung unseres Hauptthemas, der Frage nach dem *Einfluß der Röhrendurchmesser auf die Tropfengröße*. Wir werden uns dabei auf den Fall beschränken, daß das kreiszylindrische Rohr eine scharf abgeschliffene Tropfmündung hat. Wir wollen ferner annehmen, daß die Substanz des Rohres von der tropfenden Flüssigkeit vollständig benetzt wird; dann spielt nur der äußere Durchmesser des Rohres eine Rolle. Der Fall der Röhren mit rundlich gestaltetem Profil der Tropfmündung würde die mathematische Behandlung unnötig komplizieren; das Schlußresultat würde aber auch hier zeigen, daß es wesentlich auf den äußeren Durchmesser ankommt.

Wie wir schon im Eingang unserer Darlegungen bemerkten, haben wir zunächst die Frage zu beantworten, wodurch überhaupt das Abfallen eines Tropfens bedingt ist. Die älteren Autoren erledigten diese Frage durch die oben erwähnte auf unrichtiger Verallgemeinerung beruhende Überlegung, daß eine Linie der Länge $2r\pi$ höchstens ein Flüssigkeitsgewicht $2r\pi\alpha$ tragen könne. Sie vergaßen dahei durchgängig zu untersuchen, ob überhaupt ein Körper, der durch eine der Differentialgleichung (A) genügende Rotationsfläche begrenzt ist und gleichzeitig als Basis eine Kreisfläche vom Halbmesser r hat, für jeden Wert von r für irgend einen Wert des Parameters h notwendig das Volumen $r\pi a^2$ erreichen muß, und ein Teil der Autoren unterließ auch, sich klar zu machen, daß, selbst wenn das Gewicht des *hängenden* Tropfens, auf den obige Überlegung sich doch nur beziehen konnte, durch den Ausdruck $2r\pi\alpha$ gegeben wäre, das Gewicht des *abfallenden* Tropfens kleiner sein müßte, da stets ein Teil der Flüssigkeit an der Röhrenmündung haften bleibt.

Wir wollen jetzt an einigen Beispielen zeigen, daß im

allgemeinen das Volumen des hängenden Tropfens den Wert $r\pi a^2$ nicht erreicht, oder, was auf dasselbe hinausläuft, daß der früher erklärte Ausdruck $u + x(y - h)$ im allgemeinen kleiner als 1 bleibt.

Es sei $r/a = 0,8$; aus unseren durch mechanische Integration berechneten Kurven entnehmen wir folgendes:

1. $h = 0,85$; für $x = 0,8$ finden wir $y = 0,2779$, $u = 0,5704$ und hieraus

$$u + x(y - h) = 0,1127.$$

2. $h = 1,0$, $x = 0,8$, $y = 0,3428$, $u = 0,6657$,

$$u + x(y - h) = 0,1399.$$

3. $h = 1,25$, $x = 0,8$, $y = 0,4829$, $u = 0,8187$,

$$u + x(y - h) = 0,2050.$$

4. $h = 1,5$, $x = 0,8$, $y = 0,7606$, $u = 0,9527$,

$$u + x(y - h) = 0,3612.$$

5. $h = 1,6$, $x = 0,8$, $y = 0,9895$, $u = 0,9818$.

$$u + x(y - h) = 0,4934.$$

6. $h = 1,7$, $x = 0,8$, $y = 1,4901$, $u = 0,9559$,

$$u + x(y - h) = 0,7880.$$

7. $h = 1,7975$, $x = 0,8$, $y = 1,8044$, $u = 0,8584$,

$$u + x(y - h) = 0,8639.$$

8. $h = 1,82$, $x = 0,8$, $y = 1,8496$, $u = 0,8372$,

$$u + x(y - h) = 0,8609.$$

9. $h = 1,91$, $x = 0,8$, $y = 2,0034$, $u = 0,7425$,

$$u + x(y - h) = 0,8172.$$

Die Werte des Ausdruckes $V = u + x(y - h)$ bilden, wie man sieht, eine stetige Folge, in der niemals der Wert 1 erreicht wird. Dadurch, daß man V im Bereich der h zwischen 1,7975 und 1,91 als eine ganze Funktion zweiten Grades von h darstellt, findet man, daß V für $h = 1,7875$ ein Maximum im Betrage von 0,8642 hat.

Ins Physikalische übertragen heißt dies: Die an einem Rohr oder einer Platte vom Halbmesser $0,8a$ hängenden Tropfen haben im Maximum ein Gewicht von $2 \cdot (0,8a) \pi \cdot a \cdot 0,8642$; der von dem Rohre fallende Tropfen ist seinerseits wieder ein Bruchteil dieses Maximalgewichtes.

In gleicher Weise findet man für $x = 1,0$

$$\begin{aligned} h = 0,5, \quad V = 0,1112, \quad h = 1,5, \quad V = 0,7735, \\ h = 0,85, \quad V = 0,2151, \quad h = 1,6, \quad V = 0,8849, \\ h = 1,0, \quad V = 0,2762, \quad h = 1,7, \quad V = 0,9241, \\ h = 1,25, \quad V = 0,4478, \quad h = 1,7975, \quad V = 0,8751. \end{aligned}$$

Hier liegt das Maximum von V bei $h = 1,6933$ und hat den Wert 0,9243.

Durch ähnliche Rechnungsmethoden wurde das Maximum des Ausdrucks V noch ermittelt für

$$\begin{aligned} x = 0,2 \text{ zu } 0,7685, \quad x = 1,4 \text{ zu } 1,015, \\ x = 0,3 \text{ zu } 0,7576, \quad x = 2,0 \text{ zu } 1,013, \\ x = 0,5 \text{ zu } 0,7848, \quad x = 2,2614^1) \text{ zu } 0,937. \end{aligned}$$

Wenn x von 0,2 auf 0 abnimmt, wächst das zugehörige Maximum von V stetig von 0,7685 auf 1, wie später noch genauer gezeigt werden wird.

Mit den vorstehenden Zahlen ist nicht nur bewiesen, daß der Ausdruck $u + x(y - h)$ im allgemeinen erheblich kleiner als 1 bleibt, sondern auch daß er ein sich mit x stetig änderndes angebbares Maximum hat. *Diese letztere Tatsache enthält zugleich die Lösung der ersten der beiden von uns formulierten Fragen, der Frage, wodurch eigentlich das Abfallen des Tropfens bedingt ist: der Tropfen fällt ab, wenn bei stetig sich änderndem h $u + x(y - h)$, d. h. das Volumen des Tropfens zuerst ein Maximum erreicht hat.*

V.

Soweit mir bekannt, hat nur J. Traube Versuche angestellt, auf Grund deren man die eben entwickelte Theorie mit der Erfahrung vergleichen kann. Für Glasröhren mit eben abgeschliffener Tropffläche verschiedener Durchmesser bestimmte Traube nicht nur das Gewicht der abfallenden Tropfen, sondern auch die Größe des an der Tropffläche verbleibenden Tropfenrestes, den von ihm sogenannten „Tropfenmeniskus“, letzteres nach einer Methode, die vielleicht nicht ganz strenge begründet, zur Ermittlung annähernder Resultate aber immerhin brauchbar war. Indem wir bezüglich der Methode auf die Original-

1) Über diesen Wert vgl. oben.

arbeit verweisen, wollen wir hier nur die Resultate mitteilen. Traube stellte für Wasser folgendes fest:

Eine Tropffläche von 6,05 mm Durchmesser hatte einen Tropfenmeniskus, der 0,876 des abfallenden Tropfens betrug; das Gewicht des letzteren, durch den Umfang der Tropffläche dividiert, ergab

$$4,487 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right);$$

die entsprechenden Zahlen für zwei andere Tropfflächen von 4,0 und 2,5 mm Durchmesser waren 0,235 und 4,903 bez. 0,091 und 5,865.

Die durch den Umfang des Röhrenrandes dividierten Gewichte der gesamten unmittelbar vor dem Abfallen an der Mündung hängenden Tropfen betrugen also in diesen Versuchen

$$4,487 \cdot 1,376 = 6,173, \quad 4,903 \cdot 1,235 = 6,056$$

und

$$5,865 \cdot 1,091 = 6,399.$$

Bezeichnet man das Tropfengewicht mit G , den Halbmesser der Abtropffläche mit r , das Verhältnis des Tropfenmeniskus zum abfallenden Tropfen mit p , das Maximum des Ausdruckes $x + x(y - h)$ für variable h bei konstantem Wert von x mit $V_m(x)$, so erfolgt die Ermittlung der Kapillaritätskonstante $\alpha = \frac{1}{3} a^3 \sigma$ aus einem derartigen Versuch nach folgender Gleichung:

$$a^3 V_m \left(\frac{r}{a} \right) = \frac{G(1+p)}{r\pi \cdot \sigma}.$$

$V_m(x)$ ist hierin zwar nicht durch einen analytischen Ausdruck gegeben, aber numerisch annähernd bekannt, da wir oben die Werte für $x = 0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,4; 2,0; 2,2614$ mitgeteilt haben; man kann aus ihnen durch parabolische Interpolation unter Benutzung je dreier aufeinanderfolgender Funktionswerte für ein gegebenes x den Funktionswert $V_m(x)$ mit hinreichender Genauigkeit berechnen und somit auch durch Probieren den vorstehender Gleichung genügenden Wert von a ausfindig machen. Kennt man, wie meist doch der Fall, den Wert von a anderweit schon annähernd, so ist auch r/a annähernd bekannt, und man weiß somit von vornherein, in der Nähe welches der angegebenen Werte von x man zu entwickeln hat; man erhält auf diese Weise zur Bestimmung von a direkt

eine quadratische Gleichung. Beim Wasser und wässerigen Salzlösungen weiß man z. B. von vornherein, daß a zwischen 3,7 und 4,1 liegt; wenn man daher den ersten der obigen drei Traubeschen Versuche berechnen will, so bildet man etwa $r/a = 3,025/4$ und erkennt somit, daß man aus den drei Werten, die $V_m(x)$ für $x = 0,5$, $x = 0,8$ und $x = 1,0$ hat, einen Ausdruck zweiten Grades zu bilden hat, der $V_m(x)$ im Bereiche von $x = 0,5$ bis $x = 1,0$, in dessen Mitte etwa $3,025/4 = 0,756..$ liegt, hinreichend genau darstellt. Nimmt man der Einfachheit halber für σ den Wert 1, so findet man zunächst als annähernden Ausdruck für $V_m(x)$ in der Umgebung von $x = 0,8$:

$$V_m(x) = 0,8642 + 0,2864(x - 0,8) + 0,0704(x - 0,8)^2,$$

für a also die Gleichung:

$$a^3 \left(0,8642 + 0,2864 \left(\frac{3,025}{a} - 0,8 \right) + 0,0704 \left(\frac{3,025}{a} - 0,8 \right)^2 \right) = 12,346,$$

die man allerdings besser numerisch als algebraisch auflöst. Man findet als ihre hier in Betracht kommende Wurzel:

$$a = 3,7788 \text{ und damit } \alpha = \frac{1}{2} a^2 = 7,14 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right).$$

In ähnlicher Weise wurde aus dem zweiten Versuch berechnet:

$$a = 3,924 \text{ und daraus } \alpha = \frac{1}{2} a^2 = 7,70;$$

der dritte Versuch endlich ergibt:

$$a = 4,110 \text{ und damit } \alpha = \frac{1}{2} a^2 = 8,445.$$

Man erhält somit auf Grund unserer Theorie aus den Traubeschen Versuchen Werte für die Kapillaritätskonstante des Wassers, welche durchaus im Bereiche der nach anderen Methoden gefundenen liegen, während die Anwendung der Gleichung $G = 2 r \pi \alpha$ auf den fallenden Tropfen ohne Berücksichtigung des Tropfenmeniskus von den auf anderem Wege erhaltenen völlig abweichende Werte liefert.

VI.

Würde man mit jeder zwecks Ermittlung der Kapillaritätskonstante ausgeführten Tropfenbestimmung eine Bestimmung des zugehörigen Tropfenmeniskus verbinden, so wäre mit dem

eben Dargelegten die Theorie dieser Bestimmung bereits erledigt. Aber die Ermittlung des Tropfenmeniskus ist umständlich und, wie die Traubeschen Einzelzahlen, deren Mittelwerte wir oben benutzt haben, zeigen, auch wohl keiner großen Genauigkeit fähig. Schon aus diesem Grunde ist, von dem theoretischen Interesse ganz abgesehen, die Beantwortung der zweiten von uns aufgeworfenen Hauptfrage nicht zu umgehen, d. h. wir haben zu erörtern: *Nach welchem Prinzip teilt sich der das Maximalvolumen darbietende Tropfen in fallenden Tropfen und hängenbleibendes Segment?* Zur Beantwortung dieser Frage liefert uns, soweit ich sehe, keines der Prinzipien der Mechanik noch ein Satz der Kapillaritätslehre die Grundlage; wir müssen uns daher lediglich an die Erfahrung halten, die uns vielleicht zur Kenntnis eines neuen in einfacher Weise zu formulierenden Gesetzes führt. Die uns hier zu Gebote stehende Erfahrung ist allerdings gering; sie beschränkt sich im wesentlichen auf die im vorigen Abschnitt teilweise verwerteten Messungen Traubes und auf das, was man gelegentlich ohne besondere experimentelle Hilfsmittel beim Abtropfen aus Röhren, Trichtern etc. wahrnehmen kann. In dieser Hinsicht schien mir nun die Beobachtung zu lehren, daß *der am Röhrenrande befindliche Endteil der Meridiankurve des Tropfenmeniskus annähernd die gleiche Neigung gegen den Horizont aufweist wie der Endteil der Meridiankurve des hängenden Tropfens unmittelbar vor dem Abreißen*. Will man diese Beobachtung theoretisch verfolgen, so hat man folgendermaßen vorzugehen. Für ein gegebenes x sucht man, wie früher gezeigt, den Maximalwert des Ausdruckes $u + x(y - h)$ auf; es ergibt sich ein zugehöriger Wert von h , der mit h_m bezeichnet werde. Die gleichzeitig gewonnenen Werte der u bilden eine Reihe, aus der man durch Interpolation den h_m entsprechenden Wert von u ermittelt. Letzterer werde u_m genannt. u_m ist der Sinus des Neigungswinkels des Randteiles für den hängenden Maximaltropfen. Für unendlich kleines x ist, wie noch gezeigt werden wird, $u_m = 1$, d. h. der Neigungswinkel ein Rechter, mit steigendem x nimmt dann u_m stetig ab, um für einen bestimmten Wert von x , der dem früher erwähnten absoluten (hängenden) Maximaltropfen entspricht, gleich 0 zu werden. Dieser Wert von x ist 2,2614. Innerhalb des so begrenzten Wertbereiches der x läßt sich nun zu

jedem u_m ein zweiter Wert h_m ermitteln, für den das zu x gehörige u gleich u_m ist und für den das zugehörige dy/dx mit dem zu u_m und h_m gehörigen dy/dx auch dem Vorzeichen nach übereinstimmt; nennt man das zu (x, h_m) gehörige y noch \bar{y} , so ist der Ausdruck $u_m + x(\bar{y} - h_m)$ dann proportional dem Volumen desjenigen Tropfenmeniskus, dessen Meridiankurve ein dem Randelement des hängenden Maximaltropfens gleich gerichtetes und gleich geneigtes Randelement hat. Es gibt einen Wert von x , für den $h_m = h_m$; für die kleineren x ist $h_m > h_m$, für die größeren ist $h_m < h_m$. Ich habe jenen Wert von x nicht berechnet und kann auf Grund meiner übrigen Rechnungen nur angeben, daß er zwischen 0,5 und 0,6 liegt; für ihn ist — geometrisch ausgedrückt — der verbleibende Tropfenmeniskus ein Segment des vorher am Rohre befindlichen Maximaltropfens.

Die auszuführenden Rechnungen werden am besten durch ein Zahlenbeispiel klar. Für $x = 1,0$ wurde gefunden:

$$h = 1,6, \quad u = 0,8653, \quad V = u + x(y - h) = 0,8849,$$

$$h = 1,7, \quad u = 0,7604, \quad V = 0,9241,$$

$$h = 1,7975, \quad u = 0,6328, \quad V = 0,8751,$$

Hieraus ergibt sich durch parabolische Interpolation:

$$h_m = 1,6933,$$

$$V_m = 0,9243,$$

$$u_m = 0,7682.$$

Ferner fand sich:

$$h = 0,85, \quad u = 0,6349, \quad V = 0,2151,$$

$$h = 1,0, \quad u = 0,7335, \quad V = 0,2762,$$

$$h = 1,25, \quad u = 0,8712, \quad V = 0,4478.$$

Durch parabolische Interpolation wird aus den drei Werten von u der vorstehenden Reihe ermittelt, daß für $h_m = 1,0575$, $u = u_m = 0,7682$ ist, und hieraus wird wieder durch parabolische Interpolation zwischen den drei Werten von V der vorstehenden Reihe ermittelt, daß $V(h_m) = V_m = 0,3080$ ist. Zu der Maximalgröße $1,0 \cdot \pi \cdot 0,9243$ des hängenden Tropfens (für $x = 1,0$) gehört also der Volumenwert des zugehörigen Tropfenmeniskus gleicher Randneigung $1,0 \cdot \pi \cdot 0,3080$. Das Volumen des dadurch

bestimmten fallenden Tropfens für $x = 1,0$ folgt hieraus durch Bildung der Differenz

$$1,0 \pi \cdot 0,9243 - 1,0 \pi \cdot 0,3080 = 1,0 \pi \cdot 0,6163.$$

Wir wollen im weiteren der Einfachheit halber den konstanten Faktor $x\pi$ fortlassen und nur die den Volumen ja proportionalen Ausdrücke $V_m(r/a)$ und $\bar{V}_m(r/a)$ in Betracht ziehen.

VII.

Das vorstehende Beispiel zeigt, daß, falls unsere Theorie zutrifft, das *wirkliche* Volumen des fallenden Tropfens zu dem nach der Quincke-Kohlrauschschen Formel berechneten für den speziellen Fall $r = a$ im Verhältnis 0,6163:1,0 steht; wir haben nunmehr zu prüfen, inwieweit unsere Annahme mit den im vorigen Abschnitt teilweise schon diskutierten Traubenschen Bestimmungen von Tropfenmenisken des Wassers im Einklang steht. Zu diesem Ende sind zunächst die Werte von r/a zu berechnen, die diesen Versuchen entsprechen. Im ersten Versuch fand sich $\frac{1}{2}a^2 = 7,14$, r war gleich $\frac{1}{2}6,05 = 3,025$; demnach

$$\frac{r}{a} = \frac{3,025}{\sqrt{14,28}} = 0,8004;$$

für die beiden anderen Versuche ergibt sich entsprechend

$$\frac{r}{a} = \frac{2,0}{\sqrt{15,4}} = 0,5096$$

bez.

$$\frac{r}{a} = \frac{1,25}{\sqrt{16,89}} = 0,3041.$$

Wir haben nun in der oben für den Fall $r/a = 1,0$ mitgeteilten Weise — natürlich mit den durch die Verschiedenheit der einzelnen Zahlenwerte in der Rechnungsart bedingten Modifikationen — außerdem noch für die Werte 0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,4; 2,0; 2,2614 des Verhältnisses r/a die in der oben dargelegten Weise definierten Funktionswerte $\bar{V}_m(r/a)$ berechnet und dadurch folgende Tabelle gewonnen, die uns in den Stand setzt, die erforderliche Vergleichung unserer Theorie mit der Erfahrung durchzuführen.

Tabelle 2.

$\frac{r}{a}$	$V_m\left(\frac{r}{a}\right)$	$V_m\left(\frac{r}{a}\right)$	$f\left(\frac{r}{a}\right) = V_m\left(\frac{r}{a}\right) - \bar{V}_m\left(\frac{r}{a}\right)$
0	1,0	0	1,0
0,2	0,7665	0,0285	0,7405
0,3	0,7576	0,0497	0,7079
0,5	0,7848	0,1278	0,6570
0,8	0,8642	0,2348	0,6294
1,0	0,9243	0,3080	0,6163
1,4	1,0120	0,3574	0,6546
2,0	1,0132	0,3131	0,7001
2,2614	0,9370	0,0	0,9370

Aus dieser Tabelle ergibt sich durch parabolische Interpolation:

$$\bar{V}_m\left(\frac{r}{a}\right) : f\left(\frac{r}{a}\right) \text{ für } \frac{r}{a} = 0,8004 \text{ gleich } 0,373$$

$$\text{„} \quad \quad \quad \text{„} \quad \frac{r}{a} = 0,5096 \quad \quad \text{„} \quad 0,201$$

$$\text{„} \quad \quad \quad \text{„} \quad \frac{r}{a} = 0,3041 \quad \quad \text{„} \quad 0,072$$

Traube fand in diesen drei Versuchen experimentell für das Verhältnis des Meniskusvolumens zum Tropfenvolumen die Werte 0,376 bez. 0,235 und 0,091. Die Übereinstimmung ist in dem ersten Falle eine sehr gute, in den beiden letzten noch leidlich. Bei der Würdigung des letzten Versuches insbesondere ist zu berücksichtigen, daß der von Traube angegebene Wert des Röhrendurchmessers sicher zu klein (vielleicht durch Abrundung) angegeben ist; denn nur so ist der auffallend große für die Kapillaritätskonstante des Wassers aus diesem Versuche berechnete Wert zu erklären. Mit wachsendem r/a wird die Abweichung geringer; ferner ist zu bedenken, daß die Unsicherheit der an sich nur approximativen Beobachtungsmethode Traubes um so größer sein mußte, je kleiner der zu bestimmende Tropfenmeniskus war.

Diese wenigen Versuche würden an sich natürlich noch nicht ausreichen, um die hier entwickelte Theorie zu stützen. Es liegen aber in der Literatur viele andere Bestimmungen vor, die, im Sinne unserer Auffassung verwertet, befriedigende

Resultate ergeben. Wir wollen hier nur noch die Versuche erwähnen, die F. Eschbaum a. a. O. von mehr beschreibendem Gesichtspunkte aus an destilliertem Wasser, Alkohol, Äther und Glycerin angestellt hat, weil seine Bestimmungen mit einer gewissen Sorgfalt vorgenommen zu sein scheinen. Eschbaum fand:

Bei einem Durchmesser der Abtropffläche von			
$2r =$	1,70 mm	wiegt 1 Tropfen Wasser	0,0296 g
$2r =$	2,48 „ „	„ „	0,0424
$2r =$	4,045 „ „	„ „	0,0660
$2r =$	5,06 „ „	„ „	0,0795
$2r =$	6,63 „ „	„ „	0,1000
$2r =$	11,41 „ „	„ „	0,1900

Wenn man diese Bestimmungen nach der Formel $\alpha = G/2r\pi$ berechnet, so findet man der Reihe nach 5,543; 5,441; 5,191; 5,000; 4,801; 5,300 als Werte für die Kapillaritätskonstante, also Werte, die gegenüber der nach den sonstigen Methoden ermittelten viel zu klein sind. Man erkennt aber sofort, daß diese wachsenden r entsprechenden Zahlen genau den gleichen Gang zeigen, wie die Werte für $f(r/a)$ in unserer Tab. 2. Und in der Tat, rechnet man, unserer Theorie gemäß, nach der Gleichung

$$G = 2r\pi\alpha f\left(\frac{r}{a}\right) = r\pi a^2 f\left(\frac{r}{a}\right),$$

wobei das spezifische Gewicht des Wassers der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt ist und die Werte von $f(r/a)$ durch parabolische Interpolation aus der Tabelle zu gewinnen sind, so findet man der Reihe nach folgende Werte:

$$\alpha = 7,56; 7,75; 7,92; 7,85; 7,67; 8,04.$$

Das sind Zahlen, die in befriedigender Übereinstimmung mit den von den zuverlässigsten Forschern nach den bekannten sonstigen Methoden ermittelten Zahlenwerten für die Kapillaritätskonstante des Wassers stehen.

F. Eschbaum fand ferner unter Benntzung einer und derselben Röhre von 6,63 mm Durchmesser

Gewicht eines Tropfens	Glycerin	0,078 g
„ „ „	absol. Alkohol . .	0,0308
„ „ „	Äther	0,0244
17*		

Nach der Quinckeschen Formel berechnet würden diese Beobachtungen für die Kapillaritätskonstanten die viel zu niedrigen Werte 3,80 bez. 1,50 und 1,19 ergeben. Mit unserer Theorie finden wir annehmbare Zahlen, nämlich für:

$$\text{Glyzerin: } \alpha = \frac{1}{2} a^2 \cdot \sigma = 6,16 \left(a = 3,126 \text{ mm; } \sigma = 1,26, \quad f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,6166 \right),$$

$$\text{Alkohol: } \alpha = \frac{1}{2} a^2 \cdot \sigma = 2,31 \left(a = 2,416 \text{ „ ; } \sigma = 0,7911, \quad f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,6492 \right),$$

$$\text{Äther: } \alpha = \frac{1}{2} a^2 \cdot \sigma = 1,77 \left(a = 2,223 \text{ „ ; } \sigma = 0,717, \quad f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,6614 \right).$$

Diese wenigen aus der reichhaltigen Literatur herausgegriffenen Versuche, die wir später durch Nachberechnung weiterer in den Zeitschriften zerstreuten Daten noch ergänzen zu können hoffen, mögen fürs erste genügen, um die im vorstehenden dargelegte Theorie der Tropfengewichte als den Tatsachen ziemlich entsprechend hinzustellen. Diese Theorie enthält, wie man sieht, einen neuen physikalischen Erfahrungssatz, den Satz nämlich, daß eine einen Körper benetzende Flüssigkeit das Bestreben hat, den Winkel, den ihre Oberfläche an einer scharfen Kante mit dem Körper bildet, möglichst beizubehalten. Daß dieser Satz unter gewissen Voraussetzungen als eine Folge des bekannten Gesetzes von der Konstanz des Randwinkels an glatten Flächen angesehen werden kann, wollen wir, ohne näher darauf einzugehen, hier nur andeuten.

VIII.

Da die Tab. 2 die Grundlage abgibt sowohl für die Berechnung der Tropfengrößen bei gegebener Kapillaritätskonstante als auch zur Ermittlung der letzteren aus Tropfenversuchen, so wollen wir zu ihrer Erläuterung und Ergänzung noch einige Ausführungen hinzufügen.

Der Wert $r/a = 2,2614$ entspricht dem von uns oben berechneten absoluten Maximaltropfen. Für diesen ist $u_m = 0$, und daher auch $\bar{V}_m(r/a) = 0$. Für größere r/a wird $u_m < 0$ und $\bar{V}_m(r/a)$ negativ, was in dem Falle der Röhren von endlicher Wandstärke eine physikalische Unmöglichkeit ergibt. Der Wert des Halbmessers $r = 2,2614 a$ stellt daher den

äußersten Wert dar, den der Halbmesser des äußeren Querschnittes eines kreiszylindrischen Rohres haben darf, wenn aus ihm noch tropfenweiser Ausfluß einer Flüssigkeit möglich sein soll. Für Wasser wäre das etwa 9 mm.

Für das Intervall von $r/a = 0,2$ bis $r/a = 1,4$ sind die Werte von $f(r/a)$ für die in der Tabelle nicht vertretenen Werte des Argumentes leicht durch parabolische Interpolation mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten. Wir wollen das durch ein Zahlenbeispiel erläutern. Es sei $f(0,6)$ zu berechnen. Wir stellen in der Umgebung von $r/a = 0,5$ $f(r/a)$ dar durch folgenden Ausdruck:

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,6570 + A\left(\frac{r}{a} - 0,5\right) + B\left(\frac{r}{a} - 0,5\right)^2$$

und bestimmen A und B durch die Werte, die $f(r/a)$ für $r/a = 0,3$ und $r/a = 0,8$ hat. Schreiben wir noch für $A, 0,1$ A und für $B, 0,01$ B , so gewinnen wir folgende einfachen Gleichungen

$$0,7079 - 0,6570 = 0,0509 = -2A + 4B,$$

$$0,6294 - 0,6570 = -0,0276 = 3A + 9B,$$

oder

$$0,0255 = -A + 2B,$$

$$-0,0092 = A + 3B,$$

somit

$$B = 0,00326 \quad \text{und} \quad A = -0,01898,$$

also

$$f(0,6) = 0,6570 - 0,01898 + 0,00326 = 0,6413.$$

Das Intervall $r/a = 0,2$ bis $r/a = 2,2614$ umfaßt die in der Praxis der tropfbaren Flüssigkeiten für gewöhnlich vorkommenden Fälle.

Der Vollständigkeit halber, sowie weil es bei den in der Einleitung erwähnten Versuchen Quinckes ein Rolle spielt, bedarf auch das noch verbleibende Intervall von $r/a = 0$ bis $r/a = 0,2$ der Besprechung. In diesem Intervall fällt $f(r/a)$ von 1 bis 0,7405, ändert sich also im Vergleich zu den übrigen Teilen der Kurve, durch die wir uns $f(x)$ als Funktion von x dargestellt denken, sehr schnell. Die Folge davon ist, daß

dieser Kurventeil nicht, wie der Rest, durch parabolische Interpolation berechnet werden darf. Um das hier einzuschlagende Verfahren zu finden, müssen wir $f(r/a)$ wieder als Differenz der oben erklärten Funktionen $V_m(r/a)$ und $\bar{V}_m(r/a)$ darstellen und das Verhalten von $V_m(r/a)$ und $\bar{V}_m(r/a)$ für kleine Werte des Argumentes studieren. In dieser Beziehung ist zunächst leicht einzusehen, daß, je kleiner r/a wird, um so mehr der zu dem oben erklärten Sinus u_m gehörige Neigungswinkel der Meridiankurve sich einem rechten Winkel nähert, und zwar ist der diesem u_m entsprechende Punkt der zugehörigen Kurve derjenigen Stelle der Kurve benachbart, wo deren Richtung zum zweiten Male vertikal wird. Bezeichnen wir den konstanten Wert r/a , für den wir V_m und \bar{V}_m ermitteln wollen, mit x_0 , den zugehörigen Wert des Parameters h wie früher mit h_m , so wird daher h_m wenig verschieden sein von demjenigen Werte h_0 , für den die zugehörige Meridiankurve in einem Punkte mit der Abszisse x_0 zum zweiten Male vertikal gerichtet ist. Der funktionale Zusammenhang zwischen den Werten dieser Abszissen und den entsprechenden Werten des Parameters h wird numerisch durch die Kolumne x_2 der Tab. 1 dargestellt, und auf diese Tabelle müssen wir uns daher bei unseren weiteren Entwicklungen stützen.

Wir bezeichnen x_2 als numerisch bekannte Funktion von h mit $\varphi(h)$, y_2 ebenso mit $\chi(h)$; ferner sei v_m der zu u_m komplementäre Kosinus, d. h. gleich $\sqrt{1 - u_m^2}$, y_m die zu u_m und x_0 gehörige Ordinate der Kurve (h_m), $\eta = y_m - \chi(h_m)$, d. h. die Höhe des Punktes (x_0, y_m) über der die Punkte der größten Einschnürung der Kurve verbindenden Geraden. Es gelten dann folgende Entwicklungen:

$$\begin{aligned} V_m(x_0) &= u_m + x_0(y_m - h_m) = 1 - \frac{1}{2}v_m^2 - \dots \\ &+ x_0(\chi(h_m) + \eta - h_m) = 1 - \frac{1}{2}v_m^2 - \dots \\ &+ x_0(y_0 + \chi(h_m) - \chi(h_0) + \eta - h_0 - (h_m - h_0)) = 1 \\ &+ x_0(y_0 - h_0) - \frac{1}{2}v_m^2 + x_0(\chi(h_m) - \chi(h_0) + \eta - (h_m - h_0)). \end{aligned}$$

Hierin ist y_0 die zu (x_0, h_0) gehörige Ordinate, d. h. gleich $\chi(h_0)$; $1 + x_0(y_0 - h_0)$ ist der in Tab. 1 mit ϵ bezeichnete Ausdruck.

Setzt man ferner

$$x_0 = \frac{1}{x_0} - 2(h_0 - y_0),$$

$$x_m = \frac{1}{\varphi(h_m)} - 2(h_m - \chi(h_m)),$$

so ist

$$v_m = x_m \eta + \eta^2 + \dots$$

$$x_0 - \varphi(h_m) = \frac{1}{2} x_m \eta^2 + \frac{1}{3} \eta^3 + \dots,$$

mithin schließlich

$$\begin{aligned} V_m(x_0) &= \varepsilon(h_0) + x_0 \eta - \frac{1}{2} \left(x_0^2 + x_0 x_0 \frac{\chi'(h_0) - 1}{\varphi'(h_0)} \right) \eta^2 \\ &\quad - \left(x_0 + \frac{1}{3} x_0 \frac{\chi'(h_0) - 1}{\varphi'(h_0)} \right) \eta^3 + \dots; \end{aligned}$$

man erhält dies, indem man x_m und $x_0 - \varphi(h_m) = \varphi(h_0) - \varphi(h_m)$ sowie $\chi(h_m) - \chi(h_0)$ nach Potenzen von $h_m - h_0$ und $h_m - h_0$ seinerseits vermöge der Beziehung

$$x_0 - \varphi(h_m) = \frac{1}{2} x_m \eta^2 + \frac{1}{3} \eta^3 + \dots$$

nach Potenzen von η entwickelt. — In dem Ausdruck für $V_m(x_0)$ ist η noch unbekannt; der Definition von $V_m(x_0)$ entsprechend ist dafür derjenige Wert einzusetzen, der $V_m(x_0)$ zu einem Maximum macht, d. h. es ist η bestimmt durch die Gleichung

$$x_0 = \left(x_0^2 + x_0 x_0 \frac{\chi'(h_0) - 1}{\varphi'(h_0)} \right) \eta + \left(3 x_0 + x_0 \frac{\chi'(h_0) - 1}{\varphi'(h_0)} \right) \eta^2 + \dots$$

Für kleine Werte von x_0 ist x_0 wesentlich gleich $1/x_0$, $\chi'(h_0)$ und $\varphi'(h_0)$, wie noch gezeigt werden wird, nähern sich dabei den Werten

$$-2 \left(\frac{3}{4} \right)^{1/2} x_0^{1/2} \quad \text{bez.} \quad -4 \left(\frac{3}{4} \right)^{1/2} x_0^{1/2};$$

daus folgt, daß für kleine x_0 η gleich x_0^2 bis auf Größen höherer Ordnung wird; und $V_m(x_0)$ nähert sich der Grenze $\varepsilon(h_0)$, wobei die vernachlässigten Größen von der vierten Ordnung in bezug auf x_0 sind. Für Werte von x_0 oder r/a , die kleiner als 0,2 sind, kann man daher mit einem Fehler, der 0,001 nicht erreicht, $V_m(x_0)$ durch $\varepsilon(h_0)$ ersetzen; man kann aber auch das Glied $+\frac{1}{3} x_0^4$ hinzufügen, so daß dann

$$V_m(x_0) = \varepsilon(h_0) + \frac{1}{3} x_0^4$$

bis auf Größen von höherer als der vierten Potenz in bezug auf x_0 wäre.

In ähnlicher Weise findet man, daß für kleine Werte von x_0

$$V_m(x_0) = \frac{2}{3} x_0 \chi(h_0) + x_0^4$$

bis auf Größen höherer als der vierten Ordnung in bezug auf x_0 ist. $\chi(h_0)$ ist dabei der zu x_0 , wenn dieser Wert in der Kolonne x_1 der Tab. 1 aufgesucht wird, gehörige Wert der Kolonne y_1 ; für kleine Werte von x_0 ist $\chi(h_0)$ im wesentlichen gleich x_0 .

Wir sehen somit, daß für kleine Werte von x_0

$$f(x_0) = V_m(x_0) - \dot{V}_m(x_0) = \varepsilon(h_0) - \frac{2}{3} x_0 \chi(h_0) - \frac{1}{2} x_0^4$$

wird.

Es ist schließlich noch der Zusammenhang zwischen $\varepsilon(h_0)$ und x_0 zu erörtern. Es ist der Definition nach

$$\varepsilon(h_0) = 1 + x_0(y_0 - h_0),$$

worin y_0 und h_0 Funktionen von x_0 sind, deren numerischer Zusammenhang durch die erste, vierte und fünfte Kolonne der Tab. 1 gegeben ist. Für die Rechnung ist es am bequemsten, x_0 und y_0 als Funktionen von h_0 darzustellen, wozu für große Werte von h_0 , um die ausschließlich es bei dieser Betrachtung sich ja handelt, folgende Überlegung dient. Für unendlich große h nähert sich die Tropfenoberfläche mehr und mehr einer Kugel; erst in unendlicher Nähe des oberen Poles derselben ändert die Meridiankurve ihren Charakter, erhält ihren Wendepunkt und biegt dann schließlich unendlich nahe der Rotationsachse von dieser ab; daraus ergibt sich, daß das Volumen des Tropfens für unendlich große h gleich dem Volumen einer Kugel mit dem Halbmesser $1/h$ ist. Es ist somit dieses Volumen einerseits gleich

$$\frac{4}{3} \pi \frac{1}{h^3};$$

andererseits ist es aber gleich $x_2 \pi$, da sich $f(x_2)$ für unendlich kleine x_2 der Grenze 1 nähert. Wir haben also

$$x_2 \pi = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{h^3} \quad \text{oder} \quad x_2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{h^3}.$$

y_2 nähert sich, wie in derselben Weise folgt, für unendlich große h der Grenze $2/h$. Allerdings ist die Konvergenz, mit der x_2 und y_2 diesen Grenzwerten zustreben, eine ziemlich

langsame, denn für $h=4$ finden wir aus Tab. 1 für das Produkt $x_2 h^3$ anstatt 1,33.. den Wert 1,5923 und für das Produkt $y_2 h$ anstatt 2 den Wert 2,4032. Wir erhalten jedoch eine ausreichende Genauigkeit, wenn wir mit Rücksicht auf das soeben betreffs $h=\infty$ Dargelegte

$$x_2 = \frac{4}{h^3} + \frac{D}{h^4} + \frac{E}{h^5},$$

$$y_2 = \frac{2}{h} + \frac{B}{h^2} + \frac{C}{h^3}$$

setzen und die Koeffizienten B, C, D, E aus den Werten bestimmen, die x_2 und y_2 für $h=3$ und $h=4$ haben, welche, durch mechanische Integration gewonnen, in Tabelle 1 verzeichnet sind.

Wir finden auf diese Weise

$$x_2 = \frac{4}{3h^3} - \frac{3,714}{h^4} + \frac{19,0}{h^5},$$

$$y_2 = \frac{2}{h} - \frac{0,2457}{h^2} + \frac{7,434}{h^3}.$$

Um aus diesen beiden Gleichungen beisehalber $f(0,1)$ zu berechnen, haben wir in die erste für x_2 0,1 einzuführen; wir finden damit $h=2,865$. Mit diesem Wert von h ergibt sich alsdann aus der zweiten Gleichung $y_2=0,9828$. Damit wird dann

$$f(0,1) = 1 + 0,1(0,9828 - 2,865) - \frac{2}{3} \cdot 0,1^3 = 0,8051,$$

wobei das Glied mit x^4 vernachlässigt und $\chi(h_0)$ gleich 0,1 gesetzt ist, was einen merklichen Fehler nicht veranlaßt.

Für noch kleinere Werte von x , also für das Intervall von $x=0$ bis $x=0,1$ können wir aus den beiden Gleichungen für x_2 und y_2 einen expliziten Ausdruck für $f(x)$ ableiten, der eine für praktische Zwecke ausreichende Genauigkeit ergibt. Aus der ersten Gleichung folgt nämlich $1/h = x^{1/2} \mathfrak{P}(x^{1/2})$, wo \mathfrak{P} eine Potenzreihe mit absolutem Glied darstellt; und daraus ergibt sich wieder $y_2 = x^{1/2} \mathfrak{P}(x^{1/2})$, wo \mathfrak{P} eine Potenzreihe derselben Art ist. h andererseits ist $x^{-1/2} \mathfrak{P}^{-1}(x^{1/2})$, und schließlich wird somit

$$f(x) = 1 + \beta x^{1/2} + \gamma x + \delta x^{3/2} + \dots$$

Für das praktische Rechnen kann man sich damit begnügen, einen dreigliedrigen Ausdruck $1 + \beta x^{1/2} + \gamma x$ zugrunde zu

legen und die Koeffizienten β und γ mit Hilfe der letzten beiden Zahlen der Kolumne ε der Tab. 1 zu ermitteln. Tut man dies, so erhält man

$$f(x) = 1 - 1,1394 x^{2/3} + 0,4867 x.$$

Für $x=0,1$ ergibt diese Gleichung $f(0,1) = 0,8032$, während die obige direktere Berechnung 0,8051 ergeben hatte. Man sieht also, daß sie für kleine Werte von x in der Tat ausreicht.

Die letzten Entwicklungen sollen nunmehr auf einige Versuche Quinckes angewendet werden. Quincke bestimmte, wie erwähnt, die Gewichte von zum Schmelzen gebrachten Metalltropfen, die er von dünnsten Drähten dieser Metalle abfallen ließ, und aus solchen Versuchen berechnete er nach der falschen Formel $\alpha = G/2r\pi$ die Kapillaritätskonstante dieser Metalle im flüssigen Zustande. So fand er für Silber¹⁾:

Durchmesser $2r$ des Drahtes	Gewicht des Tropfens	$\frac{G}{2r\pi} = \alpha$
0,2318 mm	0,0299 g	41,13
0,0993 „	0,0130	41,66
0,0775 „	0,0110	41,02 ²⁾

Berechnet man dagegen richtig nach den Gleichungen:

$$G = r\pi a^2 \sigma f\left(\frac{r}{a}\right), \quad \alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma,$$

wobei σ , das spezifische Gewicht des geschmolzenen Silbers, zu 10,0 angenommen wurde, so erhält man in den drei Versuchen für $f(r/a)$ die Werte:

$$f(0,0382) = 0,8897, \quad f(0,0166) = 0,9339, \quad f(0,0125) = 0,9446.$$

Als zugehörige Werte von α findet man hieraus die Zahlen

$$46,25 \text{ bez. } 44,42 \text{ bez. } 47,61 \text{ mg.}$$

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß selbst bei Drähten von nur wenige Millimeter betragendem Durchmesser die Benutzung der Quinckeschen Formel erhebliche Fehler verursacht.

1) Mit der Methode der großen flachen Tropfen auf horizontaler Unterlage erhielt Quincke später — beiläufig bemerkt — viel höhere Werte für die Kapillaritätskonstante des geschmolzenen Silbers.

2) Wohl Rechenfehler für 45,18.

IX.

In den vorstehenden Darlegungen ist das Problem des Tropfenabfallens als statisches behandelt worden. Streng genommen ist das nicht berechtigt, da ein Tropfen sich im allgemeinen durch Zufluß bildet und somit seine einzelnen Elemente Geschwindigkeitskomponenten besitzen. Man kann aber, wie auch J. Tranbe dies bei der von ihm mit dem Namen *Stalaktometer* belegten Versuchsanordnung durchgeführt hat, die Tropfenbildung so verlangsamen, daß der störende Einfluß der lebendigen Kraft der Flüssigkeitsteilchen auf die Gestaltung der Tropfenoberfläche praktisch vernachlässigt werden kann. Durch diesen Einfluß der Geschwindigkeit erklärt es sich vielleicht auch, daß die oben von uns aus Versuchen J. Tranbes und Eschbanms berechneten Werte der Kapillaritätskonstanten des Wassers durchschnittlich etwas höher sind als man sie mit den bekannten anderen Methoden erhält; in der Tat ergibt die theoretische Überlegung, daß die erörterte Fehlerquelle in diesem Sinne wirken muß, und auch experimentell ist von mehreren Beobachtern, wie z. B. Eschbanm, festgestellt worden, daß das Tropfengewicht unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Schnelligkeit des Abtropfens merkbar zunimmt. Wenn man die Tropfenmethode künftighin zur Bestimmung der Kapillaritätskonstante benutzen will, wird man diesen Punkt systematisch berücksichtigen müssen.

Fassen wir zum Schluß das Hauptresultat unserer Untersuchung kurz zusammen, so können wir folgendes sagen:

Das Gewicht G eines sich (unendlich langsam) an einer kreisförmigen Scheibe bez. einem solchen Rohr von dem Durchmesser $2r$ bildenden abfallenden Tropfens ist nicht, wie die älteren Autoren annahmen, gleich $2r\pi\alpha$, auch nicht, wie J. Tranbe nachweisen zu können glaubte, proportional dem Produkte aus der Kapillaritätskonstante und dem Kosinus des Randwinkels, sondern es ist

$$G = 2r\pi\alpha f\left(\frac{r}{a}\right),$$

wobei a und α durch die bekannte Relation $\alpha = \frac{1}{2}a^2\sigma$ (σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit) verbunden sind.



$f(x)$ ist darin eine Funktion, die sich durch einen einfachen analytischen Ausdruck nicht darstellen läßt und in dem in Betracht kommenden Bereiche ihres Argumentes erheblichen Schwankungen unterliegt, so daß also auch nicht, wie manche Autoren angeben, die Gewichte der von Röhren gleichen Durchmessers abfallenden Tropfen verschiedener Flüssigkeiten, deren Kapillaritätskonstanten proportional sind. Die Werte von $f(x)$ sind durch die Tab. 2 gegeben, die für das Intervall von $x = 0$ bis $x = 0,2$ noch durch das im Abschnitt VIII Ausgeführte zu ergänzen ist. Man erkennt daraus, daß zwischen $x = 0$ und $x = 0,1$ $f(x)$ von 1 bis 0,805, von $x = 0,1$ alsdann erheblich langsamer abnimmt, bis es für einen Wert von x zwischen 1,0 und 1,4 seinen Minimalwert erreicht. Von letzterem aus steigt $f(x)$ dann wieder.¹⁾

Berlin, im März 1906.

1) Wie die weitere Berechnung mir ergeben hat, erreicht die Funktion $f(x)$ den Wert, den sie für $x = 2$ hat, nicht in ausschließlichem Steigen, sondern indem sie durch ein flaches Maximum hindurchgeht, auf das ein entsprechend wenig ausgeprägtes Minimum folgt. Ich hoffe die so vervollständigte Tabelle demnächst in einem kleinen Nachtrag zu obiger Arbeit bringen zu können, in der ich noch weitere Versuchsergebnisse früherer Beobachter vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie zu verwerten gedenke.

(Eingegangen 17. März 1906.)

**3. Über die Anwendung der Interferenzpunkte
an planparallelen Platten zur Analyse feinsten
Spektrallinien;
von E. Gehrcke und O. von Baeyer.**

(Hierzu Taf. I u. II.)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 1. In früheren Veröffentlichungen haben O. Lummer und der eine von uns¹⁾ auf Grund einer neuen, spektroskopischen Methode Angaben über den Bau einzelner Spektrallinien gemacht. Insbesondere war angegeben worden, daß die lichtstarken Quecksilberlinien, wie sie von dem im Vakuum brennenden Quecksilberlichtbogen ausgehen, eine kompliziertere Struktur besitzen als man bisher angenommen hatte.

Alle diese früheren Angaben beschränkten sich auf eine qualitative Beschreibung der im Interferenzspektroskop sichtbaren Linienstruktur und auf die Zahl der wahrgenommenen, für „Trabanten“ erklärten Nebenlinien. Eine Ausmessung der Interferenzstreifen, aus der man die Wellenlängendifferenzen der Trabanten gegen die Hauptlinie hätte finden können, wurde nicht ausgeführt, sie unterblieb aber aus guten Gründen. Denn die Dicke der zur Verfügung stehenden, planparallelen Platten war so beträchtlich, daß Nebeneinanderlagerungen von Trabanten verschiedener Ordnungszahlen stattfanden. Somit konnte man nicht wissen, welches die zugehörigen Ordnungen der innerhalb zweier Hauptmaxima (d. h. zweier benachbarter Spektren der Hauptlinie) auftretenden Trabanten waren, und es ließen sich aus diesem Grunde keine eindeutigen Angaben über die Wellenlängen erzielen. Zweitens aber erschien eine Ausmessung der früher aufgenommenen Interferenzspektren des-

1) O. Lummer, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. **3.** 85—98. 1901; O. Lummer u. E. Gehrcke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin p. 11—17. 1902; Ann. d. Phys. **10.** p. 457—477. 1903.

halb bedenklich, weil die beobachteten Nebenlinien so zahlreich waren und sich so dicht aneinanderreihen, daß offenbar eine teilweise Überlagerung der Intensitätsverteilungen verschiedener Trabanten stattfand. — Auch durch Beobachtungen, die an mehreren, verschieden dicken planparallelen Platten zeitlich nacheinander gewonnen waren, ließ sich wegen der Kompliziertheit der Erscheinungen *praktisch* nichts erreichen, obwohl man denken könnte, daß man durch ein solches Verfahren dem angestrebten Ziele quantitativer Angaben immerhin etwas näher hätte kommen sollen.

Nun ist neuerdings die Deutung der an den Apparaten hoher Auflösungskraft wahrgenommenen Interferenzbilder und damit auch die Ausmessung der Interferenzspektre in ein neues Stadium gerückt. Die Herren Perot und Fabry¹⁾ haben nämlich darauf hingewiesen, daß die mehr oder minder großen Fehler der planparallelen Platten „falsche Linien“ oder „Geister“ entstehen lassen können, gerade so, wie diese bei den Beugungsgittern infolge der Variationen der Gitterkonstante auftreten und längst bekannt sind. Solche „Geister“ in den Platten sollen nach der Meinung der Herren Perot und Fabry die außerordentliche Komplikation der Quecksilberlinien vorgetäuscht haben.

Diese Auffassung erscheint um so bedeutungsvoller, als die fernerhin von anderen Beobachtern angestellten Messungen an Interferenzspektren zu Resultaten führten, die weder mit den Beobachtungen von Perot und Fabry, noch mit denen von Lummer und Gehrcke, noch auch untereinander befriedigend übereinstimmten. Eine Zusammenstellung des bisher vorliegenden Beobachtungsmateriales ist in der jüngst erschienenen Dissertation von Hrn. Janicki²⁾ enthalten. Man steht in der Tat bei der Betrachtung der so sehr voneinander abweichenden Angaben der verschiedenen Forscher vor einem Rätsel und es erscheint schlechterdings unmöglich, Wahres und Falsches herauszufinden, ohne der einen oder der anderen Arbeit Zwang anzutun.

Bei diesem Sachverhalt schien es erwünscht zu sein, ein

1) A. Perot u. Ch. Fabry, Journ. de physique (4) 3. p. 28—32. 1904.

2) L. Janicki, Diss. Halle 1905; Ann. d. Phys. 19. p. 36—79. 1906.

Kriterium ausfindig zu machen, mittels dessen sich in einem Spektroskop von hohem Auflösungsvermögen wahre und falsche Linien unterscheiden lassen, und ferner, an Hand eines solchen Kriteriums möglichst sorgfältige Messungen der als reell erkannten Trahanten der einzelnen Linien auszuführen. — Die von dem einen von uns gefundene¹⁾ Erscheinung der Interferenzpunkte ist nun geeignet, die gestellte Aufgabe zu lösen: einmal kann man, wie im folgenden näher ausgeführt wird, an Hand der Interferenzpunkte wahre und falsche Linien erkennen, andererseits wird durch geeignete Kombination verschieden dicker planparalleler Platten das an und für sich nur kleine Dispersionsgebiet einer Platte hohen Auflösungsvermögens so weit vergrößert¹⁾, daß die sonst sehr störende Vieldeutigkeit der Messungen in Fortfall kommt.

§ 2. Zunächst mag gezeigt werden, wie man mittels der Interferenzpunkte echte Linien von falschen unterscheiden kann. Es werde eine absolut homogene Welle der Wellenlänge λ vorausgesetzt, welche ein System von zwei rechtwinklig gekreuzten, planparallelen Glasplatten 1 und 2 durchsetzt, wie dies a. a. O. beschrieben wurde (vgl. auch Fig. 6, p. 275 vorliegender Abhandlung). Dann entsteht ein *einfaches* Punktsystem von Interferenzen, sofern beide Platten hinsichtlich der Planheit der Flächen und der Homogenität des Glases vollkommen sind, und sofern es erlaubt ist, allein die Hauptmaxima der Intensität jedes, von einer einzelnen Platte erzeugten Streifensystems zu berücksichtigen.²⁾ Wenn dagegen die in Wirklichkeit stets vorhandenen Fehler der Platten so groß sind, daß eine merkliche Störung in der normalen Intensitätsverteilung der an jeder einzelnen Platte auftretenden Interferenzstreifen zustande kommt, so wird auch eine Störung im resultierenden Interferenzpunktsystem erfolgen.

1) E. Gehrecke, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 7. p. 236 bis 240. 1905.

2) Von den sehr lichtschwachen Nebenmaximis mag der Deutlichkeit der Darstellung halber ganz abgesehen werden; diese Vereinfachung der Betrachtung rechtfertigt sich z. B. durch die Kurve der Intensitätsverteilung in: O. Lummer u. E. Gehrecke, Wissensch. Abhandl. der Reichsanstalt 4. p. 77. 1904, wo ein praktisch vorkommender Fall zugrunde gelegt ist.

1. Es werde angenommen, daß die Platte 1 als ideal vollkommen zu betrachten sei, die Platte 2 aber nicht. Im übrigen mögen beide Platten gleich sein, also gleiche Dicken und Berechnungsindizes besitzen. Die Platte 2 möge dann für sich allein ein Interferenzstreifensystem ergeben, dessen Intensitätsverteilung von dem normalen Verlauf beträchtlich

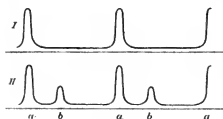


Fig. 1.

abweicht. In Fig. 1 be-
deute I die reguläre In-
tensitätsverteilung der
von Platte 1 *allein* er-
zeugten Streifen, II die
abnorme Verteilung bei
Platte 2. Letztere soll
also außer den regul-
lären Hauptmaximis *a*
noch lichtschwächere

Nebenmaxima *b* erzeugen, obwohl nur eine einzige Wellenlänge λ vorhanden ist. Die Interferenzstreifen *a* wären dann also „echt“, die Streifen *b* aber „falsch“; sie repräsentieren einen „Geist“.

Die Interferenzpunkte, welche beide Platten miteinander

kombiniert liefern, werden gefunden, wenn man die Schnitte betrachtet, welche von den sich rechtwinklig durchschneidenden Intensitätsverteilungen I und II gebildet werden.

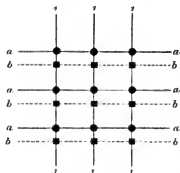


Fig. 2.

In Fig. 2 mögen schematisch die von der Platte 1 erzeugten, regulären Maxima der Interferenzstreifen durch 1, die von der Platte 2 gebildeten Hauptmaxima mit *a*, die Nebenmaxima (oder die falschen Streifen) mit *b* bezeichnet werden.

Nur wo sich Interferenzmaxima schneiden, bleibt in dem resultierenden Phänomen Helligkeit übrig. Demnach entsteht ein Punktsystem, bestehend aus lichtstarken, durch kleine schwarze Kreise bezeichneten Hauptpunkten, und ein zweites Punktsystem, bestehend aus lichtschwächeren, durch kleine Quadrate dargestellten Nebenseitenpunkten.

Letztere würden fehlen, wenn die Platte 2 eben nicht die falsche Linie b besäße.

2. Es werde angenommen, beide Platten 1 und 2 wären ideal vollkommen, aber es sei nicht eine einzige Welle λ , sondern zwei Wellen vorhanden: eine lichtstarke Hauptlinie λ und eine schwächere λ' ; letztere repräsentiert also einen wirklichen „Trabanten“. Ist dann der Gangunterschied der interferierenden Strahlen genügend groß, so wird in jeder Platte ein Doppelsystem von Interferenzstreifen zustande kommen und durch Kreuzung beider Platten entsteht auch ein doppeltes Punktsystem. Es mögen jetzt in Fig. 1 II durch a die von der Welle λ gebildeten Hauptmaxima, durch b die des Trabanten λ' bezeichnet werden; der Trabant soll also gerade da liegen, wo vorher eine falsche Linie an Platte 2 auftrat. Die Verteilung II in Fig. 1 kommt mithin jetzt beiden Platten 1 und 2 zu. Es

schneidet sich also (Fig. 3) ein vertikales Streifensystem a_1 und b_1 mit einem horizontalen, genau gleichen a_2 und b_2 , aber es interferieren nur die von derselben Wellenlänge erzeugten Streifen miteinander. Hieraus folgt, daß wieder ein lichtstarkes und ein lichtschwaches Punktsystem entsteht, doch mit dem Unterschied gegen früher, daß das schwache, durch schraffierte Scheibchen bezeichnete System des Trabanten λ' diagonal gegen das Hauptpunktsystem der Welle λ verschoben ist.

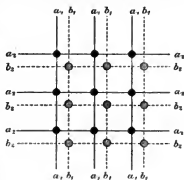


Fig. 3.

Punktsystem entsteht, doch mit dem Unterschied gegen früher, daß das schwache, durch schraffierte Scheibchen bezeichnete System des Trabanten λ' diagonal gegen das Hauptpunktsystem der Welle λ verschoben ist.

3. Es möge wieder, wie unter Nr. 1, angenommen werden, die Platte 2 sei unvollkommen und besitze den in Figg. 1 u. 2 mit b bezeichneten Geist, außerdem aber soll der unter Nr. 2 behandelte Trabant vorhanden sein. Dann wird ein Phänomen resultieren, das durch Übereinanderlagerung zweier Systeme der in Fig. 2 dargestellten Art entsteht (Fig. 4): eines Doppelsystems der Welle λ , durch schwarze Scheibchen gekennzeichnet, und eines Systems der Welle λ' , welches durch schraffierte Scheibchen dargestellt ist.

An Hand der obigen Betrachtungen sieht man ein, daß es möglich ist, falsche Linien von echten durch ihre Gruppierung unter den von ihnen erzeugten Interferenzpunkten zu unterscheiden: *Falsche Linien erzeugen Interferenzpunkte längs der ursprünglichen Interferenzstreifen, echte Linien außerhalb derselben.*

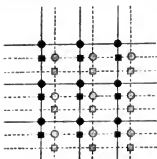


Fig. 4.

Nur durch einen Zufall, wenn der Gangunterschied der interferierenden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlängendifferenz $\lambda - \lambda' = \delta \lambda$ ist, kann ein echter Trabant wieder auf einen ursprünglichen Interferenzstreifen zu liegen kommen und übersehen, d. h. fälschlich für einen Geist gehalten werden.

Ferner ist einleuchtend, daß jeder durch die Hauptwelle λ erzeugte Geist bei jedem Trabanten in der gleichen Lage wiederkehren muß.

Die Gültigkeit obiger Sätze wird nur unwesentlich beschränkt, wenn *beide* Platten 1 und 2 unvollkommen sind und Geister besitzen. Es werde z. B.

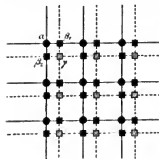


Fig. 5.

angenommen, daß die Platte 1 genau so fehlerhaft sei wie die Platte 2, daß also beiden die durch Fig. 1 II dargestellte, abnorme Intensitätsverteilung zukommt; ferner möge nur *eine* Welle λ vorhanden sein. Dann wird das in Fig. 2 angegebene Bild gemäß Fig. 5 modifiziert, da jetzt sämtliche, sich schneidenden Interferenzstreifen interferenzfähig sind. Somit erzeugt jede Welle λ ein vierfaches Punktsystem: die lichtstarken Hauptpunkte α , die schwächeren Nebenseitenpunkte β_1 und β_2 , und endlich die schwächsten Punkte γ ; letztere entstehen durch Schneiden zweier falscher Linien.

Die Punkte γ befinden sich an einem Orte, wo nach dem Vorhergehenden sehr wohl auch ein echter Trabant liegen könnte. Trotzdem sind sie mit einem solchen nicht zu ver-

Die Punkte γ befinden sich an einem Orte, wo nach dem Vorhergehenden sehr wohl auch ein echter Trabant liegen könnte. Trotzdem sind sie mit einem solchen nicht zu ver-

wechseln. Denn sie kennzeichnen sich durch zwei dazu gehörige Geister β_1 und β_2 , die noch dazu lichtstärker sind als γ . Sonach läßt sich allgemein sagen: *Jeder, außerhalb der Hauptstreifen liegende Interferenzpunkt wird unzweifelhaft von einem echten Trabanten erzeugt, wenn er keine, längs der Streifenrichtung der Hauptwelle gelegenen lichtstärkeren Begleiter besitzt.* Jeder auf einem Hauptstreifen gelegene Interferenzpunkt dagegen ist im allgemeinen als falsch anzusehen; er stellt nur dann einen echten Trabanten dar, wenn zufällig der Gangunterschied der interferierenden Strahlen ein ganzes Vielfaches der Wellenlängendifferenz $\delta\lambda$ zwischen Trabant und Hauptlinie ist.

Das angegebene direkte Verfahren zur Unterscheidung echter und falscher Linien ist nicht nur auf planparallele Platten, sondern in analoger Weise auf alle anderen Spektroskope, wie Stufengitter, Rowlandsche Gitter, Prismenapparate zu übertragen. Denn die Erzeugung der Interferenzpunkte durch Kreuzung zweier planparalleler Platten bildet ja im Grunde genommen nur einen Spezialfall der von Knndt vielfach angewendeten, gekreuzten Spektra.

§ 3. *Versuchsanordnung.* Die zu untersuchende Lichtquelle beleuchtete den Kollimatorspalt eines großen Interferenzspektroskopes in der Ausführungsform der Firma Schmidt & Hänsch,

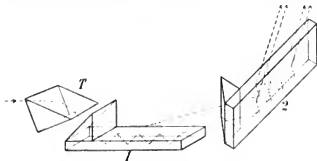


Fig. 6.

Berlin. Nach dem Durchgang durch ein Wadsworthsches Prisma, welches eine vorläufige Dispersion bewirkte, trat das Licht (vgl. Fig. 6) in ein Totalreflexionsprisma T mit horizontalen brechenden Kanten ein, derart, daß die vorher horizontal verlaufenden, parallelen Strahlen ihren Weg unter einer Neigung

von etwa 45° gegen die Horizontalebene nach unten hin fortsetzen. Sodann gelangte das Licht in eine planparallele Platte 1, deren Ebene in einer Horizontalen lag; der Strahlengang ist der a. a. O.¹⁾ eingehend beschriebene. Die von 1 austretenden, vielfach reflektierten Strahlen durchsetzten eine zweite, planparallele Platte 2 in der gleichen Weise, wie das von *T* kommende Licht die Platte 1 durchsetzte, doch war die Ebene von 2 um 90° gegen diejenige von 1 gedreht. Sonach entstanden in Platte 1 horizontale, in Platte 2 vertikale Interferenzstreifen, und die Schnittpunkte beider Systeme ergaben Interferenzpunkte in der Brennebene eines auf unendlich akkommodierten Beobachtungsfernrohres, welches das von 2 herkommende Licht auffing.

An planparallelen Platten 1 und 2 verwandten wir folgende Kombinationen:

1. Eine Platte *A* von 0,998 cm Dicke, 20 cm Länge und dem Brechungsexponenten 1,53, welche aus der Werkstätte von Haecke, Berlin stammte. Die Platte war schon vor einigen Jahren an die Reichsanstalt geliefert worden und besaß auf dem benutzten, besten Streifen von 6 mm Breite Schwankungen der Dicke bis zu $1\frac{1}{2}$ Wellenlängen.²⁾ Sie wurde mit einer Platte *B*, ebenfalls von Haecke, kombiniert. *B* hatte eine Dicke von 0,295 cm, eine Länge von 12,5 cm, einen Brechungsexponenten 1,53. Auch diese Platte war schon älteren Datums und zeigte auf dem besten Streifen von 5 mm Breite beträchtliche Schwankungen der Dicke, welche bis zu einer halben Wellenlänge betrugen.

2. Die soeben genannte Platte *B* wurde mit einer Platte *C* aus der Werkstätte von Zeiss, Jena, kombiniert. Die Dicke betrug 0,503 cm, die Länge 20 cm, der Brechungsexponent 1,51. Die Platte *C* war vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren der Reichsanstalt zur Verfügung gestellt worden; ihre Güte ist den Platten *A* und *B* überlegen, da sich die Dicke auf dem benutzten besten Durchmesser von 5 mm Breite nur sehr allmählich änderte. Immerhin betrug aber die Gesamtänderung eine halbe Wellenlänge.

3. Die Platte *C* wurde mit einer erst kürzlich aus der Werkstätte von Haecke hervorgegangenen Platte *D* von

1) O. Lummer u. E. Gehrcke, l. c.

2) Bezogen auf blaues Quecksilberlicht $436\text{ }\mu\mu$.

0,317 cm Dicke, 15 cm Länge und dem Brechungsexponenten 1,53 kombiniert. Diese neue Platte zeigte nur Schwankungen der Dicke, welche längs eines 7 mm breiten Streifens geringer waren als $\frac{1}{8}$ Wellenlänge; sie ist bei weitem die beste, bisher in unseren Händen gewesene planparallele Platte.

Den genannten Firmen möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank für die freundliche Überlassung der teilweise sehr wertvollen planparallelen Platten aussprechen.

§ 4. *Ausführung der Messungen.* Die Bestimmung der Wellenlängen der Trabanten gegen die zugehörigen Hauptlinien geschah durch Photographie der Interferenzbilder und Ausmessung der photographischen Platten auf einem Komparator. Es wurden, je nach der Farbe des Lichtes, Perortoplatten von Perutz, panchromatische Platten der N.P.G., Seedplatten, gewöhnliche Momentplatten und endlich rot empfindliche Platten benutzt, die von Hrn. Dr. E. Lehmann nach dem Verfahren von Miethe sensibilisiert und uns freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Die Expositionszeiten waren zum Teil recht beträchtliche. Im gelben Teil des Spektrums wurde 12 Stunden, im grünen 2—5 Stunden, im blauen und violetten $1\frac{1}{2}$ bis 16 Stunden lang exponiert. Fast immer war die Exposition so bemessen, daß die Hauptlinien überexponiert waren, so daß die Trabanten deutlich zum Vorschein kamen. Nur außerordentlich lichtschwache Trabanten können uns entgangen sein. — Bei der Ausmessung der gewonnenen Photographien wurde darauf Rücksicht genommen, daß die Distanz der von jeder Welle gebildeten Interferenzmaxima sich mit der Ordnungszahl ändert. Dementsprechend wurden die gemessenen Abstände der Trabanten von der Hauptlinie umgerechnet, wobei man sich einer graphischen Auswertung bediente.

A. Quecksilber.¹⁾

Die Quecksilberlinien erzeugten wir in einer Aronsschen Quecksilberlampe Lummerscher Konstruktion.²⁾ In den Tabellen p. 278 u. 279 stellen wir die Resultate unserer Messungen

1) Die von uns an den Quecksilberlinien erhaltenen Resultate sind in der Mitteilung: E. Gehrcke und O. v. Baeyer, Berl. Ber. 1905. p. 1037—1042, bereits veröffentlicht.

2) O. Lummer, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. p. 201—204. 1901.

λ ($\mu\mu$)	Gehrcke und v. Baeyer				Janicki	
	(Platte A u. B)	(Platte B u. C)	(Platte C u. D)	J	(Stufengitter)	J
404,7	-1,20	-1,11	-1,13	4	-1,11	$\frac{1}{3}$
	-0,57	-0,53	-0,49	1	-0,51	$\frac{2}{4}$
	+0,71	+0,77	+0,77	3	+0,67	$\frac{1}{9}$
	+1,33	+1,43	+1,38	2		
407,8 (lichtschwach)		-0,86	-0,77	2	-0,76	$\frac{1}{6}$
		-0,49	-0,44	2	-0,46	$\frac{1}{6}$
					+0,32	$\frac{1}{10}$
		+0,50	+0,58	1	+0,49	$\frac{1}{4}$
433,9 (lichtschwach)		+0,7..	+0,89	3	+0,74	$\frac{1}{9}$
	Kein Trabant sichtbar				-1,2	$\frac{1}{10}$
434,8 (lichtschwach)			-0,48	1	-0,46	$\frac{1}{6}$
			+0,55	3	+0,53	$\frac{1}{7}$
			+0,82	2	+0,83	$\frac{1}{7}$
435,9	-1,73	-1,68	-1,71	2		
	-1,20	-1,12	-1,18	4	-1,12	$\frac{2}{3}$
			-1,08	4	-0,97	$\frac{2}{3}$
		Haupt- maximum sehr breit und ver- waschen			-0,52	$\frac{1}{7}$
	-0,21		-0,17	1	-0,23	1
	+0,22		+0,27	5	+0,20	$\frac{1}{5}$
	+0,47	+0,45	+0,51	5	+0,43	$\frac{1}{4}$
					+1,05	$\frac{2}{3}$
491,6 (lichtschwach)	+1,07	+1,18	+1,21	5	+1,21	$\frac{2}{3}$
	+2,06	+2,03	+2,02	3		
491,6 (lichtschwach)	Kein Trabant sichtbar				Kein Trabant sichtbar	

λ ($\mu\mu$)	Gehreke und v. Baeyer				Janicki		Perot u. Fabry ¹⁾	
	(Platte A u. B)	(Platte B u. C)	(Platte C u. D)	J	(Stufengitter)	J	(Versilberte Luftplatte)	J
546,1	-2,40	-2,42	-2,41	2	-2,32	$\frac{1}{5}$	-2,24	$\frac{1}{3}$
	-1,20	-1,11	-1,03	5	-0,99	$\frac{1}{10}$	-0,76	$\frac{1}{7}$
	-0,72	-0,71	-0,55	4	-0,66	$\frac{1}{7}$	-0,52	$\frac{1}{3}$
							+0,08	$\frac{1}{3}$
	+0,81	+0,88	+0,93	1	+0,88	$\frac{1}{2}$	+0,82	$\frac{1}{4}$
	+1,25	+1,37	+1,40	3	+1,33	$\frac{1}{8}$	+1,36	$\frac{1}{2}$
576,9					-1,13	$\frac{1}{8}$		
			-0,56	2	-0,50	$\frac{1}{4}$		
			+0,47	1	+0,46	$\frac{1}{3}$	+0,48	schwach
					+0,87	$\frac{1}{10}$		
					+1,20	$\frac{1}{10}$		
579,0					-2,51	$\frac{1}{10}$		
			-2,02	4	-1,87	$\frac{1}{10}$		
			-1,28	1	-1,19	$\frac{1}{2}$	-1,31	schwach
					+0,84	$\frac{1}{9}$		
			+1,43	2	+1,32	$\frac{1}{7}$		
					+1,68	$\frac{1}{10}$		
			+2,41	3	+2,30	$\frac{1}{7}$		

zusammen mit denen von Janicki und von Perot und Fabry. Die Angaben anderer Beobachter sind in der Publikation von Janicki l.c. einzusehen. Die Zahlen bedeuten die Wellenlängendifferenzen der Trabanten gegen die Hauptlinie; eine Einheit vor dem Komma ist gleich $10^{-2} \mu\mu$. Die Ziffern, welche die Intensität J angeben, kennzeichnen lediglich die Reihenfolge der Helligkeit der einzelnen Trabanten (1 bedeutet also die größte Intensität), haben somit *nicht*, wie bei anderen Forschern, die Bedeutung von quantitativen photometrischen An-

¹⁾ Enthalten in der Abhandlung von P. Zeeman, Kon. Akad. van Wetensch. 1901. p. 247—251.

gaben. Die Buchstaben *B* bis *D* beziehen sich, wie früher (vgl. § 3), auf die benutzten planparallelen Platten.

Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten verschiedener Platten ist, wie ersichtlich, als eine befriedigende zu bezeichnen. Die Genauigkeit der Angaben ist eine wechselnde, entsprechend der verschiedenen guten Deutlichkeit der einzelnen Trabanten. Man muß auch bedenken, daß die Hauptlinien, auf welche sich die gemessenen Wellenlängenunterschiede der Trabanten beziehen, sämtlich *verbreiterte* Interferenzpunkte bildeten, und daß die Einstellung des Mikrometers auf einen solchen „Hauptpunkt“ notwendigerweise eine Unsicherheit mit sich bringt, die sämtliche Wellenlängen entweder im einen oder im anderen Sinne verschiebt.

Ferner sieht man, daß die Übereinstimmung zwischen den Angaben der angeführten Beobachter im allgemeinen recht gut ist. Ganz im Gegensatz hierzu besteht mit den älteren Beobachtungen nur eine äußerst geringe Übereinstimmung. Die noch bestehenden Diskrepanzen möchten wir folgendermaßen erklären:

Der von uns gefundene Trabant positiven Vorzeichens von $404,7 \mu\mu$ würde in dem von Hrn. Janicki benutzten Stufengitter nahe der Linie $-1,11$ stehen. Da das Interferenzbild, wie Hr. Janicki angibt, sehr verschwommen war, so daß er selbst eine Überlagerung verschiedener Trabanten für möglich hält, so möchten wir annehmen, daß dies in der Tat der Fall war.

Der von Hrn. Janicki gefundene, sehr lichtschwache Trabant der Linie $407,8 \mu\mu$ ist uns möglicherweise wegen seiner geringen Intensität entgangen. Das gleiche mag der Fall sein bei $-1,2$ und $+0,6$ von $433,9 \mu\mu$, ferner bei $-1,13$, $+0,87$ und $+1,20$ von $576,9 \mu\mu$; endlich bei $-2,51$, $+0,84$, $+1,68$ von $579,0 \mu\mu$, über deren Realität wir nichts auszusagen vermögen.

Bei der Linie $435,9 \mu\mu$ haben wir zwei lichtstarke Trabanten $-1,71$ und $+2,03$ (Mittelwerte) beobachtet, die Hr. Janicki nicht angibt. Statt dessen hat Janicki zwei lichtstarke Trabanten $-0,52$ und $+1,05$ gemessen, welche bei uns fehlen. Man kann diese Diskrepanz durch falsche Zuordnung zum zugehörigen Hauptmaximum erklären. In der Tat hätte Janicki die Werte $+2,30$ und $-1,77$ er-

halten¹⁾, wenn er die beiden Trabanten dem entsprechenden Hauptmaximum zugeordnet hätte.

Die von den Herren Perot und Fabry gefundene lichtstarke Komponente $+0,08$ der Linie $546,1 \mu\mu$ konnten wir so wenig wie Janicki beobachten. Es mag dahingestellt bleiben, ob bei Perot und Fabry eine Selbstumkehr der Hauptlinie stattfand, wie dies Hr. Janicki vermutet.²⁾

B. Kadmium.

Die Kadmiumlinien erzeugten wir in der von Lummer und Gehrcke³⁾ angegebenen Kadmiumamalgamlampe aus Quarz. In einer solchen Lampe treten, wie l. c. angegeben, vier Kadmiumlinien mit großer Intensität auf. Die von uns erhaltenen Resultate sind folgende (betreffs der Bedeutung der Zahlen vgl. p. 279):

λ ($\mu\mu$)	Gehrcke und v. Baeyer		Janicki		Fabry und Perot ⁴⁾	Hamy ⁵⁾
	(Platte C u. D)	J	(Stufengitter)	J		
467,8	-0,53	2	-0,56	$\frac{1}{8}$		
	+0,27	1	+0,30	$\frac{1}{3}$		
480,0	-0,88	3	-0,80	$\frac{1}{5}$	-0,82	
	-0,41	1	-0,34	$\frac{1}{6}$		
	+0,67	2	+0,59	$\frac{1}{4}$	+0,82	
508,6	+0,85		+0,76	$\frac{1}{5}$		+0,79
			-0,26	$\frac{1}{8}$ ²⁾		
643,9	Kein Trabant sichtbar		Kein Trabant sichtbar		Kein Trabant sichtbar	Kein Trabant sichtbar

Wie beim Quecksilber, ist auch beim Kadmium die Übereinstimmung zwischen den angeführten Beobachtern unleugbar. Zwischen Hrn. Janicki und uns besteht nur eine geringe

1) Hierbei ist angenommen, daß die Abstände vom Hauptmaximum proportional der Wellenlängendifferenz sind.

2) L. Janicki, l. c. Diss. p. 39; Ann. d. Phys. 19. p. 61. 1906.

3) O. Lummer u. E. Gehrcke, Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 296—298. 1904.

4) Ch. Fabry u. A. Perot, Compt. rend. 126. p. 407—410. 1899.

5) Vgl. L. Janicki, l. c.

Diskrepanz bei $508,6 \mu\mu$, wo Janicki einen lichtschwachen Trabanten — $0,26$ beobachtete, den wir nicht finden konnten. Sonst zeigen merkwürdigerweise alle unsere Zahlen die Tendenz (dies gilt auch für die Quecksilberlinien, vgl. p. 278 ff.), etwas größer auszufallen als diejenigen von Janicki. Wir lassen dahingestellt, ob hier irgend ein verborgener systematischer Fehler oder lediglich ein Zufall vorliegt.

Die für die Auswertung des Meters durch Michelson so wichtige rote Kadmiumlinie $643,9 \mu\mu$ finden wir, wie aus der Tabelle auf p. 281 ersichtlich ist, in Übereinstimmung mit allen angeführten Beobachtern homogen.¹⁾ Es unterliegt keinem Zweifel, daß die früheren Angaben, nach denen die Linie Trabanten besitzen soll, zu korrigieren sind (vgl. § 5, p. 286 ff.).

C. Zink.

Die Zinklinien erzeugten wir auf ähnliche Weise wie die Kadmiumlinien in einer Zinkamalgamlampe aus Quarz. Ein Amalgam von 100 Gewichtsteilen Zink auf 60 Teile Quecksilber ergab eine sehr lichtstarke und scharfe Zinklinien. Die Quecksilberlinien, welche ebenfalls in der Lampe auftraten, waren ebenso wie bei der Kadmiumamalgamlampe meist sehr verwaschen. Wir konnten die Zinkamalgamlampe, wenn sie nicht von der Pumpe abgeschmolzen wurde, stundenlang brennend sich selbst überlassen, ohne daß ein Verlöschen eintrat. Die Stromstärke betrug hierbei etwa 3 Amp. und man erhitzte das die Elektroden verbindende Quarzrohr von außen dauernd mit einem Bunsenbrenner. Die übrige Zündung und sonstige Behandlung ist dieselbe wie bei der Kadmiumamalgamlampe.²⁾

In Übereinstimmung mit Janicki u. a.³⁾ fanden wir sämtliche lichtstarken Zinklinien: $636,2$, $481,0$, $472,2$, $468,0 \mu\mu$ ohne Trabanten. Auch durch Photographieren, wobei die Hauptmaxima stark überexponiert waren, kamen keine Trabanten zum Vorschein.

1) Zur Photographie dieser Linie benutzten wir rotempfindliche Platten, die uns Hr. Dr. E. Lehmann, präpariert nach dem Verfahren von Miethe, freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Wir sagen Hrn. Lehmann auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

2) Vgl. O. Lummer u. E. Gehrcke, Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 296—298. 1904.

3) Vgl. L. Janicki, l. c.

D. Wismut.

Das Spektrum des Wismuts erzeugen wir in einer Wismut-amalgamlampe aus Quarz von folgender Form (vgl. Fig. 7).

Ein Quarzrohr ACB von 5 mm lichter Weite ist Λ -förmig umgebogen; bei C ist ein etwas engeres Quarzrohr angeblasen, welches sich zu der Kugel D erweitert und dann an das zur Pumpe führende Glasrohr E mit Siegellack ausgekittet ist. Bei A und B sind zwei Iridiumstifte eingeschmolzen, die als Stromzuführungen dienen; die Iridiumstifte sind ihrerseits an

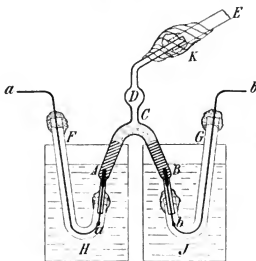


Fig. 7.

kurze Platindrähte von ca. 3 cm Länge angeschweißt, an letztere wieder sind Kupferdrähte aa und bb fest angelötet. Diese Kupferdrähte sind umgeben von umgebogenen Glasröhren F und G , welche bis nahe an die Einschmelzstelle der Iridiumstifte reichen. Dort sind sie mit Siegellack über zwei kurze Quarzröhrchen gekittet, welche die Iridiumstifte und zum Teil auch die Platindrähte umgeben und an dem Quarzrohr ACB angeschmolzen sind. — In der Fig. 7 sind alle Quarzteile durch etwas dickere Linien als die Glasteile angedeutet.

Die Schenkel A und B dieses Quarzgehäuses sind dann

mit Wismut gefüllt, dem etwas Quecksilber (ca. 10 Proz.) beigemischt ist. Der Strom (Lichtleitung, 110 Volt mit Vorschaltwiderstand) tritt dann durch die Kupferdrähte *aa* in die Lampe ein und bildet in dem gekrümmten Teil von *AB* einen Lichtbogen. Die Zündung geschieht durch Induktionsstoß in der bekannten Weise, doch ist es nötig, die Lampe vor dem Zünden mit einem Bunsenbrenner zu erhitzen, bis sich eine genügende Menge Metaldampf gebildet hat. Nach erfolgter Zündung brennt dann der Lichtbogen mit ca. 2—4 Amp. ruhig weiter, ohne daß es nötig wäre, weiter von außen zu erhitzen.

Zur Kühlung der Einschmelz- und Kittstellen ist jeder Schenkel der Lampe in ein mit Wasser gefülltes Glas *H* und *J* gesetzt, ferner ist bei *K* zur Kühlung ein nasser Leinwandlappen oder Wattebausch um die Kittstelle gewickelt, wie dies in Fig. 7 angedeutet ist. Das aus der Lampe herausdestillierende Metall sammelt sich in der Kugel *D* an und fällt von dort wieder in die Lampe herab. Wenn die Lampe an die Quecksilberpumpe angeschlossen blieb, konnten wir sie viele Stunden lang ununterbrochen brennen, ohne daß sie verlöschte oder daß das Wasser der Gefäße etc. erneuert zu werden brauchte.

Das Spektrum dieser Wismutamalgamlampe zeigte neben den Quecksilberlinien eine ganze Reihe von Wismutlinien. Letztere sind indessen bis auf eine blaue Linie $472,2 \mu\mu$ und eine violette $412,2 \mu\mu$ sehr lichtschwach. Auch diese beiden Linien waren nur in dem dicht über der Kathode gelegenen Teil des Lichtbogens von einer mit den Quecksilberlinien vergleichbaren Stärke. Die Gesamtfarbe der Lampe war sehr nahe gleich der der reinen Quecksilberlampe, nur erschien das Licht der Wismutamalgamlampe etwas grünlicher.

Die blaue Wismutlinie $472,2 \mu\mu$ zeigte 5 Trabanten (gemessen an den Interferenzpunkten der Platten *C* und *D*; die Linie wurde ferner an einer 1 mm dicken Platte von Haecke beobachtet):

$\delta \lambda$	<i>J</i>
+ 0,60	1
+ 1,12	3
+ 2,61	2
+ 3,07	1
+ 3,36	1

Hier bedeuten die $\delta \lambda$ wieder, wie früher, $10^{-2} \mu\mu$.

Die violette Wismutlinie $412,2 \mu\mu$, welche etwa die Intensität der Quecksilberlinie $407,8 \mu\mu$ in der Lummerschen Lampe besitzt, haben wir nur mit Interferenzstreifen an Platte *D* und an einer 1 mm dicken (soeben erwähnten) Platte photographiert und ausgemessen. Die Linie erschien dreifach; alle drei Komponenten hatten nahezu die gleiche Intensität. Bezeichnet man die mittelste Komponente als Hauptlinie, so haben die beiden Trabanten höchstwahrscheinlich die Wellenlängenunterschiede $-2,1 \cdot 10^{-2} \mu\mu$ und $+1,5 \cdot 10^{-2} \mu\mu$. Doch ist dies nicht ganz sicher, da diese Werte, wie gesagt, aus zwei Photographien an Interferenzstreifen gewonnen sind. Von einer Aufnahme mit Interferenzpunkten wurde wegen der Lichtschwäche der Linie Abstand genommen.

E. Tellur, Silber, Blei.

Die Beimischung von Tellur zu der oben beschriebenen Wismutamalgamlampe ergab neben Wismut und Quecksilberlinien das Bandenspektrum des Tellurs. Auch die Herren Stark und Küch¹⁾ haben dasselbe in einer Lampe mit reinem Tellur erhalten. Im Interferenzspektroskop ließen die sehr verwaschenen Banden keine Struktur erkennen. — Außer mit Tellur wurden noch Versuche mit Silber und Blei angestellt. Eine dauerhafte Silberamalgamlampe war leider nicht zu erhalten, da alle Lampen durch das harte Amalgam zersprengt wurden. Während der kurzen Lebenszeit der Silberlampen war es nicht möglich, die Silberlinien, die besonders im Grün auftraten, mit dem Interferenzspektroskop zu beobachten. — Auch die Linien des Bleies konnten nicht näher untersucht werden. Hier traten besonders Schwierigkeiten bei der Zündung der Lampe auf. Am brauchbarsten erwies sich noch eine Mischung von Blei und Quecksilber, dem etwas Wismut beigemischt war. Indes war es nicht möglich, ausreichend lichtstarke Bleilinen zu bekommen. Stärkeres Erhitzen der Lampe bewirkte zwar ein Hellerwerden der Bleilinen, aber zugleich wurden diese so verwaschen, daß eine feinere Struktur nicht mehr zu erkennen war.

1) J. Stark u. R. Küch, Physik. Zeitschr. 6. p. 438—443. 1905.

§ 5. Die in § 4 angegebenen Zahlen sind lediglich aus Messungen an solchen Interferenzpunkten gefunden worden, von denen wir meinen, daß sie zweifellos reell sind. Nun wiesen aber unsere sämtlichen Photographien auch noch Interferenzpunkte auf, die wir auf Grund des in § 2 Auseinandergesetzten für falsch halten. Solche falsche Punkte waren besonders in der Kombination der Platten *B* und *C* zahlreich; hier zählten wir z. B. bei der grünen Quecksilberlinie $546,1\mu$ nicht weniger als neun „Geister“, das ist eine größere Anzahl als die der echten Trabanten! Diese Geister fanden sich auch bei allen anderen lichtstarken Linien und Trabanten wieder, nur änderten sich ihre Abstände vom Hauptmaximum, derart, daß die von kurzwelligerem Licht erzeugten Geister größere Abstände von den Hauptmaximis aufwiesen als die von langwelligerem Lichte stammenden. — Selbst die besten uns zur Verfügung stehenden Platten hatten Geister, wenn auch in geringerer Zahl; so z. B. erzeugten die mit *C* und *D* bezeichneten Platten zu jedem echten Trabanten je einen falschen.

Sonach steht zweifellos fest, daß die Angaben, welche Lummer und Gehrcke seinerzeit über die Zahl der Trabanten gemacht haben, zu korrigieren sind, wenschon nach wie vor bestehen bleibt, daß eine Reihe von Spektrallinien weit komplizierter gebaut ist, als man vordem annahm. Auch die sonstigen, älteren Angaben in der Literatur, welche den Bau feinsten Spektrallinien betreffen, sind der Verbesserung bedürftig. Den Herren Perot und Fabry aber muß das Verdienst zugesprochen werden, auf eine Fehlerquelle aufmerksam gemacht zu haben, welche für alle Beobachtungen mit Interferenzen hohen Grenzunterschiedes von großer Bedeutung ist.

Es wird in Zukunft leichter sein, sich vor den falschen Linien, die in Apparaten hoher Auflösungskraft auftreten können, zu hüten, da jetzt die wirkliche Zusammensetzung einer größeren Anzahl von Linien sicher feststeht.

§ 6. Um ein anschauliches Bild von dem Aussehen der benutzten Interferenzpunkte zu geben, sind in Tafel I und II einige typische Beispiele wiedergegeben, und zwar in ca. dreifacher Vergrößerung der Originale. Die Photographien sind

Negative; jedem *schwarzen* Interferenzpunkt entsprach also ein *heller* im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs.

Nr. I, Taf. I, zeigt die blaue Quecksilberlinie $435,9 \mu\mu$. Man erkennt hier bei genauem Hinsehen sechs Trabanten; der der Hauptlinie sehr nahe, lichtstarke Trabant (vgl. p. 278) ist von dieser nicht getrennt und läuft mit ihr zusammen. — Die Expositionszeit betrug 2 Stunden (gewöhnliche Trockenplatte).

Nr. II, Taf. I, zeigt die grüne Quecksilberlinie $546,1 \mu\mu$. Man erkennt hier alle fünf Trabanten. Die Expositionszeit betrug 4 Stunden (Panchromatische Platten der N. P. G.).

Nr. III (Perortoplatte; $1\frac{1}{2}$ Stunden exponiert) und Nr. IV, Taf. I (Perortoplatte; 4 Stunden exponiert), zeigt wieder die grüne Linie, doch mit anderen Kombinationen planparalleler Platten. Entsprechend der geringeren Anzahl vielfach reflektierter Strahlen sind die Interferenzpunkte in Nr. III außerordentlich dick. Nr. IV, Taf. I, ähnelt sehr Nr. II, doch zeigt sie einen deutlich ausgeprägten Geist, der bei Nr. II fehlt und den man leicht geneigt sein kann, für einen echten Trabanten zu halten, da er zufällig auch nahe auf der richtigen Diagonale liegt, auf der die anderen Trabanten sich befinden. Die lichtschwächeren Geister sind in den Reproduktionen meist verloren gegangen; doch sieht man immerhin auch bei Nr. I und II in der Nähe der lichtstärksten Punkte falsche Begleiter.

Nr. V, Taf. II, stellt beide gelben Quecksilberlinien $576,9 \mu\mu$ und $579,0 \mu\mu$ zugleich dar. Der Spalt des Kollimators mußte hier sehr eng gemacht werden. — Natürlich wurde auf dieser Platte nur die Linie $579,0 \mu\mu$ ausgemessen, da sich $576,9 \mu\mu$ nicht mehr im Gebiet größter Auflösungskraft befand. Die Expositionszeit betrug 12 Stunden (Panchromatische Platten der N. P. G.).

Nr. VI, Taf. II, (Perortoplatte; $5\frac{1}{2}$ Stunden exponiert) zeigt die grüne Linie $546,1 \mu\mu$ in einem Magnetfeld der Stärke 5000 abs. Während zu den Aufnahmen I bis V eine Quecksilberlampe als Lichtquelle gedient hatte, wurde hier ein mit Hg gefülltes Geisslersches Rohr, betrieben mit Induktor, verwandt. Ein solches Rohr zeigt dieselben Trabanten der grünen Linie, wie eine Quecksilberbogenlampe, wenn auch in etwas veränderten, relativen Intensitäten. Bei der Aufnahme Nr. VI war ein

Nicolsches Prisma in den Strahlengang eingeschaltet, welches nur die mittlere Komponente des (normalen) Triplets senkrecht zu den Kraftlinien stehen ließ. Trotzdem sind die Hauptmaxima, wie man sieht, stark verbreitert und laufen mit den benachbarten Trabanten zusammen. Dem entspricht, daß die Linie nach Michelson¹⁾ einen anomalen Zeemaneffekt ergibt; in den Einzelheiten stimmt unsere Photographie indes nicht sonderlich mit den Angaben Michelsons überein.

Nr. VII, Taf. II, zeigt die Zinklinie $481,0 \mu\mu$, welche keine Trabanten erkennen läßt (Seedplatte, $1\frac{1}{4}$ Stunde exponiert).

Nr. VIII, Taf. II, endlich stellt die blaue Wismutlinie $472,2 \mu\mu$ mit ihren Trabanten dar (Seedplatte, $4\frac{1}{4}$ Stunden exponiert). Hieran ist interessant, daß wegen des großen Abstandes der Trabanten von der Hauptlinie sogar die Zuordnung mit Hilfe der Interferenzpunkte Schwierigkeiten macht. Eine sichere Zuordnung war hier in der Tat nur unter Zuhilfenahme einer Beobachtung an einer sehr dünnen planparallelen Platte von 1 mm Dicke möglich (vgl. p. 284).

§ 7. Außer den in § 5 genannten Stoffen Hg, Cd, Zn, Bi, Te, Pb, die im Vakuumlichtbogen untersucht wurden, beobachteten wir noch in Geisslerschen Röhren die Stoffe Wasserstoff, Helium, Argon, Natrium. Die rote Wasserstofflinie H_α war bei Drucken des Wasserstoffs unterhalb von ca. 2 mm eine verwaschene Doppellinie, wie dies Michelson schon vor Jahren gefunden hat. Die übrigen Wasserstofflinien sind sämtlich ziemlich verwaschen und zeigen keine Trabanten. Helium zeigte nur bei der Linie D_3 den bekannten, schon mit einem guten Gitter erkennbaren Trabanten, die übrigen Heliumlinien erschienen sämtlich einfach. Desgleichen ließen Argon und Natrium keine Trabanten erkennen. Die Homogenität der beiden D -Linien steht im Einklang mit den Beobachtungen von Janicki²⁾ und somit im Widerspruch mit den Angaben Michelsons.¹⁾

Ferner untersuchten wir im offenen Lichtbogen, der unter Atmosphärendruck brannte, die Hauptlinien von Kadmium,

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. 45. p. 348—356. 1898.

2) Vgl. L. Janicki, l. c.

Natrium, Lithium, Magnesium, Strontium, Baryum. Es dienten uns hierzu von der Firma Gebrüder Siemens, Charlottenburg, hergestellte Kohlen, die mit Salzen der genannten Metalle getränkt waren.

Alle so erhaltenen Spektrallinien waren sehr verwaschen, zum Teil in der Mitte schwarz (Selbstumkehr) und ließen keinerlei Struktur erkennen. Der Grad der Unschärfe ist kein wohl definierter, sondern oft äußerst variabel und für geringe Schwankungen der Stromstärke etc. sehr empfindlich. — Man ersieht hieraus, wie wichtig es ist, Vakuumlichtbögen an Stelle von Lichtbögen bei atmosphärischem Druck anzuwenden.

§ 8. Wenn man die bisher hinsichtlich ihrer Linienstruktur untersuchten Stoffe zusammenstellt, so ergibt sich: Wasserstoff, mit Ausnahme der Linie H_{α} , zeigt keine Trabanten. Helium, mit Ausnahme der Linie D_3 , zeigt keine Trabanten. Argon, Natrium, Zink zeigen keine Trabanten. Kadmium, Quecksilber, Thallium¹⁾, Wismut zeigen Trabanten, zum Teil in großer Zahl.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß es hauptsächlich Stoffe mit hohem Atomgewicht sind, bei denen Trabanten beobachtet wurden. Für dieses Verhalten läßt sich in der Tat eine Deutung erbringen. Man kann annehmen — und diese Annahme dürfte heute kaum noch einem prinzipiellen Widerspruch begegnen —, daß das Atom keine physikalisch unteilbare Einheit darstellt, und ferner, daß es aus Bausteinen zusammengesetzt ist, die kleiner sind als ein Atom. Nun kann man sich weiter vorstellen, daß die einzelnen, für ein chemisches Element charakteristischen Spektrallinien von den verschiedenen Bausteinen des Atoms herrühren, derart, daß von gleichen und gleich orientierten Bausteinen des Atoms genau dieselben Spektrallinien emittiert werden. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß mehrere an sich gleiche Bausteine, die nur ein wenig anders im Atomverband orientiert sind, Schwingungen vollführen werden, die nahezu, wenn auch nicht völlig, übereinstimmen, und es wird somit an Stelle einer einzigen Spektrallinie ein Komplex von mehreren, nahe benachbarten

1) Untersucht von L. Janicki, l. c.

resultieren. Daß gerade diejenigen Stoffe, welche ein hohes Atomgewicht besitzen, derartige Komplexe von nahe benachbarten Spektrallinien liefern, ist hiernach zu verstehen, da ja wohl das Vorkommen von gleichen Bausteinen im Atom hier größer ist. Indes sind diese Spekulationen natürlich mit der nötigen Reserve hinzunehmen und es ist immerhin nicht ausgeschlossen, daß das bisher beobachtete Zusammentreffen von Trabanten und hohem Atomgewicht nur auf einem Zufall beruht.

§ 9. Die Methode der Interferenzpunkte in der oben beschriebenen Ausführung leidet an einem für viele Anwendungen sehr mißlichen Übelstand, welcher durch die verhältnismäßig große Lichtschwäche der Erscheinungen bedingt ist. Wie angegeben wurde, sind die in Taf. I und II erhaltenen Photographien durch stundenlang angedehnte Expositionszeiten erzielt worden, ohgleich es sich meist um starke Linien handelte, die in einem Prismenspektroskop von blendender Helligkeit sind.

Dieser Übelstand der Lichtschwäche wird vor allem dadurch hervorgerufen, daß nur ein einziger Bruchteil des aus dem Kollimator herkommenden Lichtes die planparallelen Platten durchsetzt. In der Tat ging bei unseren Versuchen alles aus dem Kollimator kommende Licht bis auf 3–6 mm² nutzlos verloren.

Es gibt unseres Dafürhaltens bisher kein anderes Mittel, die Lichtstärke der Interferenzpunkte zu erhöhen, als durch Vergrößerung der Flächen der planparallelen Platten. Die maximale Intensität würde sich folgendermaßen erreichen lassen: Man denke sich in Fig. 6 parallel zu Platte 2 noch zwei weitere, der Platte 1 genau gleiche, planparallele Platten aufgestellt, und desgleichen zwei weitere Platten parallel zu 2, welche genau gleich 2 sind.

Mit einer solchen Anordnung aus 6 Platten, wie sie in Fig. 8 dargestellt ist, ließe sich eine Helligkeit erzielen, welche 9 mal so groß wäre als diejenige, welche mit zwei Platten 1 und 2 erhalten werden kann. Der Verwirklichung dieses Weges, die Lichtstärke zu erhöhen, stehen — außer dem dreimal so hohen Preis — keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten entgegen.

Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß im übrigen die Helligkeitsverhältnisse im Interferenzspektroskop von Lummer und Gehrcke keineswegs ungünstige sind. Denn bedeutet etwa a^2 die in die planparallele Platte

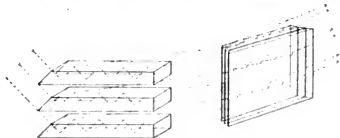


Fig. 8.

vermittelt des kleinen Prismas eindringende Intensität, so ist die Helligkeit eines Interferenzmaximums durch den Ausdruck

$$a^2 \frac{(1 - \sigma^2 p)^2}{1 - \sigma^2}$$

gegeben, wo σ^2 den Reflexionskoeffizienten, p die Anzahl der vielfachen Strahlen bedeutet. Hierin wird der Faktor von a^2 größer als 1, sofern p genügend groß ist. Dieses, auf den ersten Blick paradox erscheinende Resultat, welches besagt, daß die Helligkeit eines von einer Spektrallinie erzeugten Spaltbildes an der Stelle der Interferenzmaxima größer werden kann, wenn man die planparallele Platte in den Strahlengang einfügt¹⁾, wird dadurch erklärlich, daß eben durch die von der Platte bewirkte Interferenz die ganze Lichtenergie in schmale Interferenzmaxima konzentriert wird.

Die planparallele Platte stellt somit in diesem Sinne einen Kondensor dar. Theoretisch noch günstiger als Interferenzstreifen sind Interferenzpunkte, da hier eine weitere Konzentration des Lichtes längs der Maxima der Intensität stattfindet. In den bisher verwirklichten, praktischen Fällen waren aber die Interferenzpunkte stets weniger lichtstark als die Streifen,

1) Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Größe des Spaltbildes konstant gehalten wird.

da bei den uns zur Verfügung stehenden planparallelen Platten ein beträchtlicher Lichtverlust durch die Kleinheit der Öffnungen bedingt war.

Hr. S. R. Williams, jetzt in Columbia University, New York, hat sich zum Teil an den Versuchen beteiligt. Wir sagen ihm für seine Hilfe unseren besten Dank.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
März 1906.

(Eingegangen 27. März 1906.)

4. Zur Elektronenbewegung in Metallen; von R. Gans.

Die Erscheinungen der Wärme- und Elektrizitätsbewegung in Metallen sind von Riecke¹⁾, Drude²⁾ und Lorentz³⁾ behandelt worden. Wenn die prinzipielle Grundlage der drei Theorien auch nicht allzusehr voneinander abweicht, so sind die Resultate doch in so wesentlichen Punkten verschieden, daß jedenfalls nicht alle drei Theorien vollständig richtig sein können. Auch dort, wo formal von allen Forschern dieselbe Gesetzmäßigkeit gefunden worden ist, weicht die Bedeutung der Konstanten voneinander ab, so daß die Beziehungen der verschiedenen Erscheinungen zueinander nach den einzelnen Theorien ganz verschieden sind. So hängt z. B. die Hall-Konstante nach Riecke⁴⁾ von der spezifischen Verschiebungsgeschwindigkeit und der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit (Beweglichkeit) der positiven und negativen Elektronen ab, während nach Drude⁵⁾ der Temperaturkoeffizient der Konzentrationen und die Beweglichkeit in Frage kommt.

Der wesentliche Unterschied der Lorentzschen Theorie gegenüber den Theorien von Riecke und Drude ist der, daß nur negative frei bewegliche Elektronen angenommen werden, während die positiven fest an der Materie haften. Lorentz hat nämlich auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die auftreten, sobald man annimmt, daß beide Elektronenarten frei beweglich sind. Der Vorzug der Lorentzschen Behandlungsweise besteht ferner in der Strenge der mathematischen Betrachtungen, vor allem in der Annahme des Maxwell'schen Ver-

1) E. Riecke, Wied. Ann. 66. p. 353 u. p. 545. 1898.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566 u. 3. p. 369. 1900.

3) H. A. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam 13. p. 498. 1905.

4) l. c. p. 563 Formel (37).

5) l. c. p. 374 Formel (19).

teilungsgesetzes für die ungeordneten Geschwindigkeiten der Elektronen in einem homogenen Körper; es ergibt sich auf Grund kinetischer Überlegungen die Abweichung von diesem Verteilungsgesetz infolge der Einwirkung äußerer Umstände, wie Temperaturgefälle und Potentialgefälle.

Nicht behandelt ist jedoch von Lorentz eine ganze Gruppe von Erscheinungen, die bei Riecke und Drude eine wesentliche Rolle spielen, nämlich die Vorgänge, die durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufen werden. Hier liegt auch eine besondere Schwierigkeit der Lorentzschen Theorie, sich den tatsächlich beobachteten Vorgängen anzupassen, da infolge der alleinigen Beweglichkeit der negativen Elektronen nicht genug Konstante zur Verfügung stehen. Z. B. würde so das verschiedene Vorzeichen des Halleffektes nicht erklärt werden können. Hierauf hat schon Lorentz¹⁾ hingewiesen, aber gleichzeitig die Vermutung ausgesprochen, daß eine beschränkte Beweglichkeit der positiven Elektronen innerhalb des Metallmoleküles eventuell die Erscheinungen in gewünschter Weise erklären könnte. Sollte dies nicht der Fall sein, so bliebe nichts anderes übrig, als die neutrale Elektrizität, d. h. die Vereinigung eines positiven und eines negativen Elektrons, einer genaueren Betrachtung zu unterwerfen.

Mir scheint es nun als Vorstudie notwendig, auf Grund der Lorentzschen Annahme die Bewegung *einer* Elektronenart unter dem Einfluß magnetischer Kräfte zu betrachten, um zu sehen, ob wenigstens in den Metallen die Erscheinungen dargestellt werden können, in denen der Halleffekt ein ganz bestimmtes — nämlich das negative — Vorzeichen hat — wie bei Wismut.

Es zeigt sich dabei, daß die äußeren Bedingungen wesentlicher in Betracht kommen als nach Riecke und Drude, nämlich ob die Vorgänge isotherm oder adiabatisch sind.

1. Die Abweichung vom Maxwellschen Verteilungsgesetz.

Um den Elektronenstrom und den Wärmestrom in einer Platte, deren Ebene wir zur xy -Ebene machen und in deren

1) H. A. Lorentz, Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie p. 43 u. 47. Berlin 1905.

positiver Normalenrichtung (z -Achse) das konstante Magnetfeld \mathfrak{H} sich befinde — x, y, z bilde in dieser Reihenfolge ein Rechtssystem —, berechnen zu können, müssen wir ganz analoge Betrachtungen wie Lorentz¹⁾ anstellen.

Wir bezeichnen mit

$$f(\xi, \eta, \zeta) dS d\xi d\eta d\zeta = f \cdot dS \cdot d\lambda$$

die Anzahl negativer Elektronen im Volumelement dS , deren Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ zwischen den Werten ξ und $\xi + d\xi, \eta$ und $\eta + d\eta, \zeta$ und $\zeta + d\zeta$ liegen. Dann ist

$$(1) \quad N = \int f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda,$$

$$(2) \quad v_x = \int \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda,$$

$$(3) \quad v_y = \int \eta f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda,$$

$$(4) \quad W_x = \frac{1}{2} m \int \xi r^2 f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda,$$

$$(5) \quad W_y = \frac{1}{2} m \int \eta r^2 f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda.$$

Hier bedeutet N die Zahl negativer Elektronen in der Volumeinheit, v bez. W den Elektronen- bez. Wärmestrom in der Richtung, die durch den Index bezeichnet ist. $r^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ ist das Quadrat der Geschwindigkeit, m die Masse eines Elektrons.

Sind X, Y, Z die Komponenten der Beschleunigung infolge der äußeren Kraft, so gilt²⁾ für stationäre Zustände

$$(6) \quad \begin{cases} n R^2 r \int \{f(\xi', \eta', \zeta') - f(\xi, \eta, \zeta)\} \cos \vartheta d\omega \\ = \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{\partial f}{\partial \zeta} Z + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta. \end{cases}$$

Hier ist³⁾

$$(7) \quad n R^2 = \frac{1}{\pi l},$$

wo l die mittlere freie Weglänge eines Elektrons bedeutet.

1) H. A. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam 13. p. 493. 1905.

2) l. c. p. 498.

3) l. c. p. 500.

Ferner bedeutet ϑ den spitzen Winkel, den die Geschwindigkeit im Moment des Zusammenstoßes eines Elektrons mit einem Metallatom, welches als Kugel vom Radius R gedacht wird, und von denen n in der Volumeinheit vorhanden seien, mit der Verbindungslinie der Mittelpunkte des Elektrons und des Metallatoms bilden. $d\omega$ ist der unendlich kleine räumliche Kegelwinkel, in dessen Innern die Mittelpunkte der gerade betrachteten gegen ein Atom stoßenden Elektronen liegen.

Ferner besteht die Beziehung¹⁾

$$(8) \quad \begin{cases} \xi' = \xi - 2r \cos \vartheta \cos f, \\ \eta' = \eta - 2r \cos \vartheta \cos g, \\ \zeta' = \zeta - 2r \cos \vartheta \cos h, \end{cases}$$

wo f, g, h die Winkel zwischen der Kegelachse $d\omega$ und den Koordinatenachsen sind.

In einem homogenen Metallstück, welches keinem äußeren Feld unterworfen ist, gelte das Maxwellsche Verteilungsgesetz²⁾

$$(9) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-h r^2},$$

wo

$$(10) \quad A = N \sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}$$

ist. Ferner ist das mittlere Geschwindigkeitsquadrat

$$(11) \quad \overline{r^2} = \frac{3}{2h}.$$

Setzt man dies der absoluten Temperatur T proportional, so wird

$$(12) \quad h = \frac{3m}{4\alpha T}.$$

Ist der Zustand im Metall variabel, so gilt das Maxwell'sche Verteilungsgesetz nicht mehr, wir setzen

$$(13) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-h r^2} + q(\xi, \eta, \zeta).$$

1) H. A. Lorentz, l. c. p. 498.

2) l. c. p. 499.

Auf Grund dieser Gleichung wird die rechte Seite von (6)

$$(14) \left\{ \begin{aligned} & \left(-2hAX + \frac{\partial A}{\partial x} - r^2 A \frac{\partial h}{\partial x} \right) \xi e^{-h r^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} X + \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} Y \\ & \quad + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \xi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \eta \\ & + \left(-2hAY + \frac{\partial A}{\partial y} - r^2 A \frac{\partial h}{\partial y} \right) \eta e^{-h r^2}, \end{aligned} \right.$$

denn das Problem ist nur von x und y abhängig, da in der z -Richtung keine Kräfte wirken sollen.

Nun zerlegen wir die Beschleunigungskomponenten X und Y in zwei Summanden entsprechend den elektrischen und magnetischen Kräften, so daß wir haben:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} X &= X_1 + X_2, & X_1 &= \frac{e}{m} \mathcal{E}_x, & X_2 &= -\frac{e}{m} \mathfrak{H} \eta = \kappa \eta, \\ Y &= Y_1 + Y_2, & Y_1 &= \frac{e}{m} \mathcal{E}_y, & Y_2 &= -\frac{e}{m} \mathfrak{H} \xi = -\kappa \xi. \end{aligned} \right.$$

$X_1, Y_1, \partial T / \partial x, \partial T / \partial y$ seien unendlich klein, ihre höheren Potenzen, sowie $\partial^2 T / \partial x^2$ etc. werden vernachlässigt, da wir noch nie Erscheinungen beobachtet haben, die von diesen Gliedern herrühren. In den Klammern von (14) darf man statt X und Y schreiben X_1 bez. Y_1 , da $X_2 \xi + Y_2 \eta = 0$ ist. Die höheren Potenzen von \mathfrak{H} oder κ wollen wir nicht vernachlässigen, da sie tatsächlich beobachtet sind; sie ergeben z. B. die Abhängigkeit der Hall-„Konstanten“ vom Magnetfeld.

Die außerhalb der Klammer in (14) stehenden Glieder lauten

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} X_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} Y_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \xi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \eta + \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \eta - \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \xi \right).$$

Wegen der oben angegebenen Vernachlässigungen kann man die ersten vier Terme dieses Ausdrucks als unendlich klein höherer Ordnung fortlassen, wie man noch einmal a posteriori, wenn φ gefunden ist, der Sicherheit halber beweisen kann; dann lautet (6)

$$(16) \left\{ \begin{aligned} & n R^2 r \int \{ \varphi(\xi', \eta', \zeta') - \varphi(\xi, \eta, \zeta) \} \cos \vartheta d\omega \\ & = \left(-2hAX_1 + \frac{\partial A}{\partial x} - r^2 A \frac{\partial h}{\partial x} \right) \xi e^{-h r^2} \\ & \quad + \left(-2hAY_1 + \frac{\partial A}{\partial y} - r^2 A \frac{\partial h}{\partial y} \right) \eta e^{-h r^2} + \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \eta - \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \xi \right). \end{aligned} \right.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich φ . Um es zu finden, denken wir es uns nach Potenzen von x entwickelt:

$$(17) \quad \varphi = \sum_{r=0}^{\infty} x^r (F_{1,r} \xi + F_{2,r} \eta),$$

wo die $F_{1,r}$ und $F_{2,r}$ nicht mehr von ξ und η explizite, sondern nur noch von r abhängig sein sollen — es wird sich nachträglich zeigen, daß diese Annahme möglich ist. — Setzt man (17) in (16) ein, benutzt (7) und (8), und führt die Integration über $d\omega$ aus, so folgt

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{r}{l} \sum_{r=0}^{\infty} x^r (F_{1,r} \xi + F_{2,r} \eta) &= \left(-2hA X_1 + \frac{\partial A}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. - r^2 A \frac{\partial h}{\partial x} \right) \xi e^{-h r^2} \\ &+ \left(-2hA Y_1 + \frac{\partial A}{\partial y} - r^2 A \frac{\partial h}{\partial y} \right) \eta e^{-h r^2} \\ &+ x \sum_{r=0}^{\infty} x^r (F_{1,r} \eta - F_{2,r} \xi). \end{aligned} \right.$$

Vergleich der Potenzen von x ergibt

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} F_{10} &= \frac{l}{r} e^{-h r^2} \left(2hA X_1 - \frac{\partial A}{\partial x} + r^2 A \frac{\partial h}{\partial x} \right), \\ F_{20} &= \frac{l}{r} e^{-h r^2} \left(2hA Y_1 - \frac{\partial A}{\partial y} + r^2 A \frac{\partial h}{\partial y} \right); \\ F_{11} &= -\frac{l}{r} F_{20}, \quad F_{12} = \frac{l}{r} F_{21}, \\ F_{21} &= -\frac{l}{r} F_{10}, \quad F_{22} = -\frac{l}{r} F_{11} \text{ etc.} \end{aligned} \right.$$

Allgemein

$$F_{1,r} = -\frac{l}{r} F_{2,r-1},$$

$$F_{2,r} = -\frac{l}{r} F_{1,r-1},$$

woraus

$$F_{1,r} = -\left(\frac{l}{r}\right)^s F_{1,r-2},$$

$$F_{2,r} = -\left(\frac{l}{r}\right)^s F_{2,r-2}$$

folgt, so daß wir wegen (17) haben

$$\begin{aligned} \varphi = & \xi F_{10} \left\{ 1 - \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^2 + \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^4 - \dots \right\} \\ & + \frac{\kappa l}{r} F_{20} \xi \left\{ 1 - \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^2 + \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^4 - \dots \right\}, \\ & + \eta F_{20} \left\{ 1 - \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^2 + \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^4 - \dots \right\} \\ & - \frac{\kappa l}{r} F_{10} \eta \left\{ 1 - \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^2 + \left(\frac{\kappa l}{r} \right)^4 - \dots \right\}. \end{aligned}$$

Die hier auftretenden geometrischen Reihen lassen sich summieren, und wir erhalten

$$(20) \quad \varphi = \frac{F_{10} + \frac{\kappa l}{r} F_{20}}{1 + \frac{\kappa^2 l^2}{r^2}} \xi + \frac{F_{20} - \frac{\kappa l}{r} F_{10}}{1 + \frac{\kappa^2 l^2}{r^2}} \eta,$$

(20) ist ein Integral von (16) für alle Werte von κ , unabhängig von der Art der Entwicklung nach Potenzen von κ , die nur zum Auffinden der Lösung angewandt wurde. Daß die obigen geometrischen Reihen nur für $\kappa l/r < 1$ konvergieren, ist also für das Resultat völlig irrelevant.

Aus (20) ergibt sich das neue Verteilungsgesetz nach (13)

$$(21) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-h r^2} + \frac{F_{10} + \frac{\kappa l}{r} F_{20}}{1 + \frac{\kappa^2 l^2}{r^2}} \xi + \frac{F_{20} - \frac{\kappa l}{r} F_{10}}{1 + \frac{\kappa^2 l^2}{r^2}} \eta,$$

wo κ wegen (15) die Bedeutung hat

$$(22) \quad \kappa = \frac{e}{m} \zeta$$

und F_{10} bez. F_{20} sich aus (19) ergeben.

2. Der Elektronenstrom und der Wärmestrom.

Mit Hilfe von (21) lassen sich nun (2) bis (5) ausrechnen, und zwar werden bei der Integration über $d\lambda$ zur Berechnung von v_x der erste und dritte Term von (21) keine Beiträge liefern, da immer zu einem positiven Bestandteil ein gleich großer negativer vorhanden ist. v_y ergibt sich ohne weitere Rechnung aus v_x , indem man κ , F_{10} , F_{20} bez. durch $-\kappa$, F_{20} , F_{10} ersetzt.

Um in aller Strenge die Abhängigkeit der Vorgänge von der Stärke des Magnetfeldes \mathfrak{H} zu bestimmen, und um es ganz deutlich zu machen, daß z. B. der Halleffekt keineswegs der ersten Potenz oder die Leitfähigkeitsveränderung der zweiten Potenz von \mathfrak{H} proportional ist, wollen wir v_x und damit auch v_y für beliebig große Werte von \mathfrak{H} , d. h. für beliebig große Werte von x berechnen. Dadurch ergibt sich, ob der Halleffekt und die Veränderung der Leitfähigkeit im Magnetfeld sich wenigstens bei Wismut und den sich ähnlich verhaltenden Körpern durch *eine* Elektronenart erklärt werden kann. Wir wollen aber zunächst die Annahme machen, daß im ganzen Metall die Temperatur T konstant ist, so daß in (19) die Differentialquotienten nach x und y verschwinden; das bedeutet: wir beschränken uns zunächst auf den isothermen Fall.

Experimentell würde man diese Bedingung um so besser verwirklichen, je mehr man für gute äußere Wärmeleitfähigkeit sorgt, so daß die Temperatureffekte nicht zustande kommen können.

Dann ist

$$(23) \quad \begin{cases} F_{10} = 2 h A X_1 l \frac{e^{-h r^2}}{r} = C_1 \frac{e^{-h r^2}}{r}, \\ F_{20} = 2 h A Y_1 l \frac{e^{-h r^2}}{r} = C_2 \frac{e^{-h r^2}}{r}, \end{cases}$$

also

$$(24) \quad v_x = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{C_1 + \frac{x l}{r} C_2}{1 + \frac{x^2 l^2}{r^2}} r^3 e^{-h r^2} dr.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$(25) \quad x l = \gamma,$$

so folgt

$$(26) \quad \begin{cases} v_x = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dr e^{-h r^2} (C_1 r^3 + \gamma C_2 r^2 - \gamma^3 C_1 r - \gamma^3 C_2) \\ \quad + \frac{4\pi}{3} C_1 \gamma^4 \int_0^\infty \frac{r e^{-h r^2} dr}{r^2 + \gamma^2} + \frac{4\pi}{3} C_2 \gamma^5 \int_0^\infty \frac{e^{-h r^2}}{r^2 + \gamma^2} dr. \end{cases}$$

Auf die Auswertung dieser Quadraturen soll im Anhang eingegangen werden, um den Zusammenhang nicht zu stören.

Hier wollen wir nur das Endresultat derselben angeben. Es wird

$$(27) \left\{ \begin{aligned} \psi_x &= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{C_1}{2h^2} + \frac{\gamma C_2 \sqrt{\pi}}{4\sqrt{h^3}} - \frac{\gamma^2 C_1}{2h} - \frac{\gamma^3 C_2 \sqrt{\pi}}{2\sqrt{h}} \right) \\ &+ \frac{2\pi}{3} C_1 \gamma^4 e^{\frac{1}{2}\gamma^2} W(h\gamma^2) + \frac{4\pi\sqrt{\pi}}{3} C_2 \gamma^4 e^{\frac{1}{2}\gamma^2} \Theta(\gamma\sqrt{h}). \end{aligned} \right.$$

Hier bedeutet

$$\Theta(x) = \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx$$

die Fehlerfunktion, für welche man Tabellen berechnet hat.¹⁾

Ferner ist

$$W(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{x} dx$$

das Exponentialintegral, welches mit dem Integrallogarithmus in Beziehung steht, und für welches auch Tabellen²⁾ existieren. $\Theta(x)$ und $W(x)$ sind für alle endlichen Werte des Argumentes endlich. Für $x=0$ wird zwar $W(x)$ logarithmisch unendlich, aber in (27) kommt nur $\gamma^4 W(h\gamma^2)$ vor, welches für kleine Werte von γ (schwache Magnetfelder) Null wird wie $\lim_{x \rightarrow 0} x^4 \lg x$.

Aus (27) ergibt sich ψ_y sofort durch Vertauschung von γ , C_1 , C_2 mit bez. $-\gamma$, C_2 , C_1 ; so daß wir haben

$$(28) \left\{ \begin{aligned} \psi_y &= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{C_2}{2h^2} - \frac{\gamma C_1 \sqrt{\pi}}{4\sqrt{h^3}} - \frac{\gamma^2 C_2}{2h} + \frac{\gamma^3 C_1 \sqrt{\pi}}{2\sqrt{h}} \right) \\ &+ \frac{2\pi}{3} C_2 \gamma^4 e^{\frac{1}{2}\gamma^2} W(h\gamma^2) + \frac{4\pi\sqrt{\pi}}{3} C_1 \gamma^4 e^{\frac{1}{2}\gamma^2} \Theta(-\gamma\sqrt{h}). \end{aligned} \right.$$

1) Vgl. z. B. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendung auf Fehlerausgleichung, Statistik und Lebensversicherung p. 569. Leipzig 1903.

2) Vgl. z. B. W. Láska, Sammlung von Formeln der reinen und angewandten Mathematik p. 292. Braunschweig 1888 bis 1894.

3. Der Halleffekt und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Stärke des Magnetfeldes.

Es ist

$$e C_1 = 2 h A l \frac{e^2}{m} \mathfrak{E}_x = \frac{3 h^2}{2 \pi} \sigma_0 \mathfrak{E}_x,$$

$$e C_2 = \frac{3 h^2}{2 \pi} \sigma_0 \mathfrak{E}_y,$$

wo σ_0 die Leitfähigkeit außerhalb des Magnetfeldes bedeutet.

Um Bezeichnungen einzuführen, die mit denen der anderen Theorien besser übereinstimmen, definieren wir die mittlere Beweglichkeit oder spezifische Geschwindigkeit der Elektronen, d. h. die Geschwindigkeit des Elektrons, wenn die Kraft 1 wirkt. Nennen wir die Beweglichkeit v , so ist die mittlere Geschwindigkeit $v e \mathfrak{E}$, also die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit strömende Elektrizitätsmenge $N e^2 v \mathfrak{E} = \sigma_0 \mathfrak{E}$.

Nun ist aber¹⁾

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{2}{3 \pi}} \frac{l u}{\alpha T} N e^2,$$

also

$$(29) \quad v = \sqrt{\frac{2}{3 \pi}} \frac{l u}{\alpha T}.$$

Hier bedeutet nach Lorentz

$$u^2 = \frac{3}{2 h}.$$

Dann folgt, daß, da

$$\gamma = \kappa l = \frac{e \mathfrak{H}}{m} l$$

ist (vgl. (22) und (25) unter Benutzung von (12)),

$$(30) \quad \gamma \sqrt{h} = e \mathfrak{H} v \frac{1}{4} \sqrt{\pi} = w.$$

Somit haben wir

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} e v_x = j_x = \sigma \mathfrak{E}_x = \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_x (1 - w^2) + \frac{w \sqrt{\pi}}{2} \mathfrak{E}_y (1 - 2 w^2) \right\} \\ + \sigma_0 e w^2 w^4 \left\{ \mathfrak{E}_x W(w^2) + 2 \sqrt{\pi} \mathfrak{E}_y \Theta(w) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Sind die Ränder der Platte, welche diesem Strom parallel liegen, isoliert, so muß

$$(32) \quad v_y = 0$$

sein.

1) H. A. Lorentz, i. c. p. 503.

Aus (32) wird aber, unter Berücksichtigung von (28)

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_y [1 - w^2 + e^{w^2} w^4 W(w^2)] \\ = \left[\frac{w}{2} \right] \frac{\pi}{\sigma} (1 - 2w^2) - 2 \sqrt{\pi} e^{w^2} w^4 \Theta(-w) \end{aligned} \right\} \frac{j_x}{\sigma},$$

d. h. der Halleffekt ist

$$(34) \quad \mathfrak{E}_y = \frac{w \sqrt{\pi}}{2} \frac{1 - 2w^2 - 4 e^{w^2} w^3 \Theta(-w)}{1 - w^2 + e^{w^2} w^4 W(w^2)} \frac{j_x}{\sigma},$$

während

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\sigma}{\sigma_0} &= 1 - w^2 + e^{w^2} w^4 W(w^2) \\ + \frac{w^2 \pi}{4} [1 - 2w^2 + 4 e^{w^2} w^3 \Theta(w)] &\frac{1 - 2w^2 - 4 e^{w^2} w^3 \Theta(-w)}{1 - w^2 + e^{w^2} w^4 W(w^2)}. \end{aligned} \right.$$

Nennen wir die „Hallkonstante“ R , bei unendlich kleinen Magnetfeldern aber R_0 , so ist

$$(35') \quad R = R_0 \frac{1 - 2w^2 - 4 e^{w^2} w^3 \Theta(-w)}{1 - w^2 + e^{w^2} w^4 W(w^2)} \frac{\sigma_0}{\sigma}.$$

wo

$$(36) \quad w = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma_0 R_0 \mathfrak{H}$$

ist.

In der folgenden Tabelle sind für einige Werte von w , welches wegen (36) ebenso wie R_0 negativ ist, σ/σ_0 und R/R_0 angegeben.

$-w$	w^2	$W(w^2)$	e^{w^2}	$\Theta(-w)$	$\Theta(w)$	$\frac{1 - 2w^2 - 4 e^{w^2} w^3 \Theta(-w)}{1 - w^2 + e^{w^2} w^4 W(w^2)}$	σ/σ_0	R/R_0
0,0	0,00	∞	1,000			1	1	1,0000
0,1	0,01	4,038	1,010	0,7865	0,9859	0,9927	0,9980	0,9947
0,2	0,04	2,681	1,041	0,6889	1,084	0,9775	0,9917	0,9857
0,3	0,09	1,919	1,094	0,5950	1,177	0,9604	0,9782	0,9869
0,4	0,16	1,409	1,174	0,5066	1,266	0,9433	0,9178	1,028
0,5	0,25	1,044	1,284	0,4249	1,347	0,9269	0,7674	1,208

Wie wir sehen werden, stimmen die Werte für σ/σ_0 und R/R_0 nicht annähernd mit den Beobachtungen überein. Es scheint also, als müsse man unbedingt zur Erklärung des Halleffektes und der Leitfähigkeitsveränderung durch ein Magnetfeld die positiven Elektronen oder die neutrale Elektrizität mit heranziehen.

Um nämlich die Größenordnung der w für die hier in Betracht kommenden Felder zu überschlagen, setzen wir die Leitfähigkeit des Bi, bei dem genaue Beobachtungen vorliegen, gleich der des Hg, also gleich 10^{-6} im elektromagnetischen Maßsystem. Ferner ist $R_0 = -10$ annähernd; daraus folgt, daß für $\xi = 1000 - w$ von der Größenordnung 0,1 und für $\xi = 5000 - w = 0,5$ ist.

In diesem Intervall verhält sich aber R/R_0 ganz anders als die Tabelle angibt.

4. Genäherte Theorie für kleine Magnetfelder.

Im folgenden wollen wir uns auf kleine Magnetfelder beschränken, so daß höchstens noch die zweiten Potenzen derselben berücksichtigt werden, nicht weil sonst die Formeln schwer anzuwenden sind, da W und Θ ja tabellarisch bekannt sind, aber die Übersichtlichkeit würde doch leiden. Dafür soll aber jetzt nicht mehr der spezielle Fall angenommen werden, daß T im ganzen Metall konstant ist. Dann ergibt sich aus (2) bis (5) unter Benutzung von (21):

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} v_x &= \frac{2\pi l A}{3h^2} \left[2hX_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial x} + 2 \frac{\partial \lg h}{\partial x} \right] \\ &\quad - x^2 l^2 h \frac{2\pi l A}{3h^2} \left[2hX_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{\partial \lg h}{\partial x} \right] \\ &\quad + \sqrt{\frac{\pi^2}{h^3}} \frac{x l^2}{3} A \left[2hY_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial y} + \frac{3}{2} \frac{\partial \lg h}{\partial y} \right], \end{aligned} \right.$$

$$(37') \quad \left\{ \begin{aligned} v_y &= \frac{2\pi l A}{3h^2} \left[2hY_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial y} + 2 \frac{\partial \lg h}{\partial y} \right] \\ &\quad - x^2 l^2 h \frac{2\pi l A}{3h^2} \left[2hY_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial y} + \frac{\partial \lg h}{\partial y} \right] \\ &\quad - \sqrt{\frac{\pi^2}{h^3}} \frac{x l^2}{3} A \left[2hX_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{3}{2} \frac{\partial \lg h}{\partial x} \right], \end{aligned} \right.$$

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} W_x &= \frac{2\pi m l A}{3h^2} \left[2hX_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial x} + 3 \frac{\partial \lg h}{\partial x} \right] \\ &\quad - x^2 l^2 h \frac{m\pi l A}{3h^2} \left[2hX_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial x} + 2 \frac{\partial \lg h}{\partial x} \right] \\ &\quad + \frac{m\pi l^2}{4} A \sqrt{\frac{\pi^2}{h^3}} \left[2hY_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial y} + \frac{5}{2} \frac{\partial \lg h}{\partial y} \right], \end{aligned} \right.$$

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} W_y &= \frac{2\pi m l A}{3 h^3} \left[2h Y_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial y} + 3 \frac{\partial \lg h}{\partial y} \right] \\ &- x^2 l^2 h \frac{m \pi l A}{3 h^3} \left[2h Y_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial y} + 2 \frac{\partial \lg h}{\partial y} \right] \\ &- \frac{m k l^2 A}{4} \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3}} \left[2h X_1 - \frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{5}{2} \frac{\partial \lg h}{\partial x} \right]. \end{aligned} \right.$$

Aus den Gleichungen (37) bis (38) lassen sich alle thermomagnetischen und galvanomagnetischen Effekte ableiten.

a) Isotherme Vorgänge.

Die Differentialquotienten nach x und y sind Null. Die Gleichungen (31) und (32) ergeben aus (37) und (37') die Veränderung der Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld und den Halleffekt.

Aus (32) folgt

$$(39) \quad \mathfrak{E}_y = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} h x l \mathfrak{E}_x.$$

Führen wir in (39) die Bezeichnungsweise aus (30) ein, so erhalten wir

$$(39') \quad \mathfrak{E}_y = \frac{3\pi}{8} \frac{ev}{\sigma} \mathfrak{H} j.$$

Diese Formel ergibt sich auch aus (34) für $\lim w = 0$.

Da e negativ ist, kann also nur der Halleffekt in den Metallen erklärt werden, in denen er die Richtung wie beim Wismut hat.

Durch Kombination von (37) und (37') ergibt sich die Änderung der Leitfähigkeit mit dem Magnetfeld. Wir finden

$$(40) \quad \frac{4\pi l A e}{3 h} X_1 \left\{ 1 - x^2 l^2 h \frac{4-\pi}{4} \right\} = j.$$

Also ist

$$(40') \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = -x^2 l^2 h \frac{4-\pi}{4} = -0,21 w^2$$

oder, indem wir wieder die Beweglichkeit einführen,

$$(41) \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = -\frac{9\pi}{64} (4-\pi) e^2 v^2 \mathfrak{H}^2.$$

Auch diese Formel ergibt sich für kleine w in erster Näherung aus (35).

b) Adiabatische Vorgänge.

Ganz anders werden die Werte der in Frage kommenden Konstanten, wenn die Vorgänge adiabatisch vor sich gehen, d. h. wenn die transversale Temperaturdifferenz sich voll ausbilden kann. Wir können dafür sorgen, daß kein longitudinales Temperaturgefälle vorhanden ist.

In die Gleichungen (37) bis (38') führen wir eine Bezeichnungsweise ein, die es ermöglicht, die erhaltenen Ausdrücke mit denen anderer Theorien zu vergleichen; A drücken wir mit Hilfe von (10) durch N , h mit Hilfe von (12) durch T aus; ferner setzen wir zur Abkürzung

$$(42) \quad 2 T \frac{d \lg N}{d T} = b.$$

b muß man sich als gegeben vorstellen, die Größe hängt von der Änderung der Dissoziation mit der Temperatur ab. (42) ist ein Ausdruck, der auch in der Drudeschen Theorie eine wesentliche Rolle spielt.

Es wird

$$(43) \quad \begin{cases} j_x = \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_x - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial x} (b+1) \right\} - w^2 \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_x - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial x} (b-1) \right\} \\ \quad + \frac{w}{2} \sigma_0 \sqrt{\pi} \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{\alpha}{3e} b \frac{\partial T}{\partial y} \right\}, \end{cases}$$

$$(43') \quad \begin{cases} j_y = \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial y} (b+1) \right\} - w^2 \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial y} (b-1) \right\} \\ \quad - \frac{w}{2} \sigma_0 \sqrt{\pi} \left\{ \mathfrak{E}_x - \frac{\alpha}{3e} b \frac{\partial T}{\partial x} \right\}, \end{cases}$$

$$(44) \quad \begin{cases} W_x = \frac{4\alpha T}{3e} \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_x - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial x} (b+3) \right\} \\ \quad - \frac{w^3}{2} \frac{4\alpha T}{3e} \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_x - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial x} (b+1) \right\} \\ \quad + \frac{3}{4} \cdot \frac{4\alpha T}{3e} \frac{w\sigma_0}{2} \sqrt{\pi} \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial y} (b+2) \right\}, \end{cases}$$

$$(44') \quad \begin{cases} W_y = \frac{4\alpha T}{3e} \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial y} (b+3) \right\} \\ \quad - \frac{w^3}{2} \frac{4\alpha T}{3e} \sigma_0 \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial y} (b+1) \right\} \\ \quad - \frac{3}{4} \cdot \frac{4\alpha T}{3e} \frac{w\sigma_0}{2} \sqrt{\pi} \left\{ \mathfrak{E}_x - \frac{\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial x} (b+2) \right\}. \end{cases}$$

Setzen wir, entsprechend der Annahme, daß kein longitudinales Temperaturgefälle vorhanden ist, $\partial/\partial x = 0$, so ergibt sich aus $j_y = 0$ und $\mathcal{H}_y = 0$ der adiabatische Halleffekt und das transversale Temperaturgefälle. Es ist

$$(43'') \quad \mathcal{E}_y - \frac{\alpha}{3e} (b+1) \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{w}{2} \sqrt{\pi} \mathcal{E}_x.$$

$$(44'') \quad \mathcal{E}_y - \frac{\alpha}{3e} (b+3) \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{3}{4} \cdot \frac{w}{2} \sqrt{\pi} \mathcal{E}_x.$$

Hieraus folgt

$$(45) \quad \frac{2\alpha}{3e} \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{w}{8} \sqrt{\pi} \mathcal{E}_x$$

oder

$$(45') \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{9\pi}{64\alpha} \frac{e^2 \tau}{\sigma} \mathcal{H} j_x.$$

Dieser Effekt stimmt weder mit den Theorien von Drude und Riecke noch mit der Beobachtung im Vorzeichen überein; denn es hat sich gezeigt, daß $\partial T/\partial y$ tatsächlich immer negativ ist.

Ferner folgt

$$(46) \quad \mathcal{E}_y = \frac{w}{4} \sqrt{\pi} \frac{b+9}{4} \mathcal{E}_x$$

oder

$$(46') \quad \mathcal{E}_y = \frac{3\pi}{16} \frac{b+9}{4} \frac{e\tau}{\sigma} \mathcal{H} j,$$

d. h. die adiabatische Hallkonstante verhält sich zur isothermen wie $(b+9):8$.

Setzt man (45) und (46) in (43) ein, so ergibt sich die adiabatische Leitfähigkeitsänderung durch ein Magnetfeld. Man findet

$$(47) \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = -w^2 \frac{32-9\pi}{32} = -0,12 w^2,$$

während durch (40') die isotherme Leitfähigkeitsänderung ausgedrückt ist. Hierbei ist in (47) sowohl, wie in (40') vorausgesetzt, daß kein longitudinales Temperaturgefälle vorhanden ist. Es ist bei Messungen darauf zu achten, daß diese Bedingung erfüllt wird, da sonst eine Abweichung von den einfachen Gesetzmäßigkeiten eintreten kann. Aus (40') und (47) folgt, wie sehr man nach dieser Theorie auf die äußeren Bedingungen bei Benutzung der Bi-Spirale zu achten hat.

Wir beschränken uns auf die Ableitung obiger Effekte; man sieht, wie in leichter Weise aus (43) bis (44') alle anderen Effekte, sowohl die transversalen wie die longitudinalen be-

rechnet werden können. Was wir aus dem Vorhergehenden hauptsächlich erkennen, ist jedoch folgendes:

Daß eine bewegliche Elektronengattung nicht alle beobachteten Tatsachen beschreiben kann, ist evident. Das beweist schon das verschiedene Vorzeichen des Halleffekts in verschiedenen Metallen. Aus den oben gegebenen Ableitungen folgt aber, daß auch bei den Metallen mit negativem Halleffekt, wie Wismut z. B., nicht annähernd die Beobachtungen durch das Verhalten der negativen Elektronen beschrieben werden.

Zwar haben wir auf Grund der strengen Rechnung gezeigt, daß sowohl der Halleffekt wie die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Magnetfeld in komplizierter Weise von der magnetischen Feldstärke abhängen, wie die Beobachtungen (s. u.) auch zeigen, jedoch stimmt der Verlauf nur qualitativ. Das transversale Temperaturgefälle hat das falsche Vorzeichen, es kann also auf keinen Fall sich den Beobachtungen anschließen.

Aber ich glaube, daß die obigen Rechnungen eine unbedingt nötige Vorarbeit sind, um eine Theorie zu gewinnen, die alle Erscheinungen darstellt; denn man scheint vor allen Dingen darin dem Beispiele Lorentz' folgen zu müssen, daß man im homogenen Metall das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten annimmt. Schon Drude wies darauf hin, daß dies richtiger sein würde, er hat absichtlich — der Einfachheit halber — eine gleichmäßige Geschwindigkeit angenommen. Im allgemeinen zeigt sich ja auch in der kinetischen Gastheorie, daß die Zahlenfaktoren ein wenig verändert werden, sonst aber in allen wesentlichen Punkten die Resultate durch die Annahme des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes nicht modifiziert werden. Bei den hier untersuchten Fragen liegt die Sache jedoch etwas anders: Nach Drude erhält man die Strömung j , indem man den Kernfluß ν mit der Elektrizitätsmenge e multipliziert, und den Wärmestrom W , indem man den Kernfluß ν mit der auf jedem Elektron befindlichen Wärmemenge αT multipliziert, d. h. j und W sind einander auf jeden Fall proportional und verschwinden gleichzeitig, während (43) und (44) zeigen, daß dies bei der Einführung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes nicht der Fall ist; der Grund des Unterschiedes ergibt sich aus der Betrachtung von (2) und (4).

Noch ein weiterer Unterscheid der Lorentzschen und Drudeschen Auffassung besteht darin, daß Drude N als Funktion von T und damit umgekehrt T als Funktion von N auffaßt, d. h. die Temperatur als durch die inneren Vorgänge gegeben betrachtet, während nach Lorentz die Temperatur äußerer Parameter ist, der auf jeden Fall beliebig gegeben werden kann, wenn nicht an Stelle dieses frei verfügbaren Parameters eine andere äquivalente Bedingung vorgeschrieben ist, wie z. B. daß in transversaler Richtung die Vorgänge adiabatisch sind.

Bei der Behandlung der isothermen Erscheinungen, wie z. B. bei dem oben berechneten isothermen Halleffekt, kommt nur die Beweglichkeit vor, während bei den adiabatischen Vorgängen auch die Größe b eine Rolle spielt, die bei Drude so wesentlich ist. Bei den Versuchen über die elektromagnetisch-thermischen Erscheinungen in Metallen wird man sein Hauptaugenmerk darauf richten müssen, zu sehen, ob die äußeren Bedingungen — isothermer oder adiabatischer Fall — eine wesentliche Rolle spielen. Es ist möglich, daß die Differenzen der verschiedenen Beobachter zum Teil hierauf zurückzuführen sind.

5. Der Halleffekt galvanometrisch und elektrometrisch gemessen.

Formel (34) bez. (39') gehen die elektrische Feldstärke \mathcal{E}_y an, die im Metall vorhanden sein muß, damit kein Strom in der y -Richtung fließt. Diese Feldstärke stellt sich von selbst her, wenn die Ränder der Platte isoliert sind; verhindert man dagegen die beiden Ränder der Platte durch einen Leitungsdraht, so muß man in diesen eine elektromotorische Kraft einschalten, um keinen Strom zu bekommen, der \mathcal{E}_y entspricht. Nach dieser Theorie wird also kein Unterschied vorhanden sein, ob der Halleffekt galvanometrisch oder elektrometrisch gemessen wird. Es kommt aber sehr wohl darauf an, ob die Messung isotherm oder adiabatisch verläuft.

Nach der Drudeschen Theorie werden die in der x -Richtung sich bewegenden Elektronen infolge des Magnetfeldes seitlich abgedrängt, denn es wirkt auf sie eine Kraft $e[\mathbf{v}_x \times \mathbf{H}]$, wo v_x die Geschwindigkeitskomponente in der x -Richtung bedeutet. Diese Kraft wird kompensiert, erstens durch die in-

folge der Abdrängung entstehende transversale elektrische Kraft und zweitens durch die Diffusionskraft oder osmotische Kraft, die infolge des Konzentrationsgefälles $\partial N/\partial y$ auftritt. Es wäre also hier sehr wohl ein Unterschied zwischen der galvanometrisch und der elektrometrisch gemessenen Hallkonstante möglich. Bei der elektrometrisch gemessenen Hallkonstante muß nach Drude nämlich auf jeden Fall von einem zum anderen Rande ein Konzentrationsgefälle auftreten; mißt man dagegen galvanometrisch, so ist gar kein Rand im eigentlichen Sinne vorhanden, die Elektronen können in geschlossenen Bahnen im Transversalkreis wandern, die osmotische Kraft fällt fort, und zwar gleichgültig, ob im Transversalkreis die Hallkraft kompensiert wird oder nicht, denn nirgends wird ein $\partial N/\partial y$ entstehen. Anders ausgedrückt: Elektrometrisch gemessen ist die Hallkraft anders, da noch eine kompensierende Kraft proportional $\frac{\partial N}{\partial y} = \frac{dN}{dT} \frac{\partial T}{\partial y}$ auftritt; es wird sich nach der Drudeschen Auffassung notwendig das transversale Temperaturgefälle bilden müssen; dagegen liegt bei der galvanometrisch gemessenen Hallkraft gar kein Grund zur Stauung der Elektronen vor, da überhaupt keine seitliche Bewegung bei Kompensation auftritt, und ohne Kompensation ein Abfließen in geschlossenen Bahnen möglich ist; hier wird der Vorgang also isotherm vor sich gehen. Nach Lorentz dagegen ist das äußere Temperaturgefälle in transversaler Richtung *äußerer* Parameter, über den willkürlich durch die äußeren Bedingungen zu verfügen ist, gleichgültig, welches Meßverfahren vorliegt.

Um mir nun einen Überblick darüber zu verschaffen, wie groß die Diffusionskraft gegenüber den anderen in Betracht kommenden Kräften ist, habe ich bereits vor zwei Jahren, als die Lorentzsche Theorie noch gar nicht vorlag, sondern nur die Drudesche und die Rieckesche Theorie existierte, Messungen darüber gemacht, ob ein Unterschied der Hallkraft zu konstatieren wäre, je nachdem man galvanometrisch oder elektrometrisch mißt. Diese Messungen sollten mir damals zur Grundlage einer Verbesserung der Theorie dienen, da ja offenbar verschiedene Schwierigkeiten, besonders im Verhalten der neutralen Elektrizität vorhanden waren, und da nach

Riecke und Drude die Bedeutung der auftretenden Konstanten ganz verschieden war.

Auf Grund obiger Theorie werden die Messungen über die Größenordnung von $b = 2T(d \lg N/dT)$ entscheiden können. Deshalb, und weil die Frage vielleicht bei weiterer Ausarbeitung der Theorie von Bedeutung sein kann, möchte ich die Messungsergebnisse jetzt der Öffentlichkeit übergeben. Bei Wiederholung der Messungen müßte mehr darauf geachtet werden, daß die nach Lorentz in Betracht kommenden äußeren Bedingungen (isothermer oder adiabatischer Fall) genau erfüllt sind.

Wir fanden

$$(39) \quad \mathcal{E}_y = R j \mathfrak{S}.$$

Führen wir die Potentialdifferenz Φ der beiden seitlichen Ränder, die den Abstand b voneinander haben, ein, so ist $\Phi = \mathcal{E}_y b$. Ferner ersetzen wir die Stromdichte j durch die Stromstärke i ; es ist $j = i/q$, wo $q = b \delta$ und δ die Dicke der Platte, also haben wir

$$(48) \quad \Phi = \frac{R}{\delta} i \mathfrak{S}.$$

Ich benutzte einen Elektromagneten mit Polschuhen aus weichem Eisen mit kreisförmiger Stirnfläche, deren Durchmesser 3 cm betrug. Der Schlitz zwischen den beiden Stirnflächen betrug nur 2 mm, so daß das Feld in den mittleren Teilen vollkommen gleichförmig war. Gemessen wurde das Magnetfeld mit einer Wismutspirale, die von Hartmann & Braun geeicht war.

Das Wismut, welches von Merck in Darmstadt bezogen war, wurde flüssig auf eine Glasplatte gegossen, deren Dicke 1,288 mm war; die Glasplatte war vorher erwärmt, und das Wismut legte sich sehr gut an das Glas an, so daß die untere Fläche des Wismuts vollkommen spiegelnd war. Die obere Fläche wurde zunächst gefeilt und dann mit immer feinerem Schmirgelleinen abgeschliffen. Die letzten Unebenheiten wurden durch Messung mit einem Sphärometer konstatiert und durch Schleifen beseitigt. Die Dicke der Platte betrug schließlich in den mittleren Partien, die bei der Messung des Halleffektes in Betracht kamen, 0,376 mm. Sodann erhielt die Platte die Gestalt eines Kreuzes, indem ich mit einem Messer entsprechend

Fig. 1 das Wismut wegkratzte. Die Mitte der Platte war also ein Rechteck, dessen Dimensionen 5×11 mm betrug. Das Verhältnis von Länge und Breite war so groß gewählt, damit der Hallstrom sich nicht zum Teil durch die Primär-

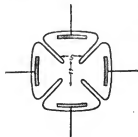


Fig. 1.

elektroden ausgleichen konnte.¹⁾ Mit einem sehr leicht flüssigen Lot wurden die Zuleitungsdrähte für den Primärstrom wie für den Sekundärstrom angelötet, und zwar wurden die Drähte zunächst an rechteckige Kupferplättchen gelötet (in der Figur schraffiert gezeichnet), und diese erst auf das Wismut gelötet. So wurde wegen der großen Leitfähigkeit des Kupfers gegenüber dem Wismut fast senk-

rechter Austritt der Stromlinien garantiert, die dann in dem mittleren Teil der Platte einander parallel verlaufen mußten. Die Hallelektromotorische Kraft im Sekundärkreis wurde nach dem du Bois-Reymond'schen Kompensationsverfahren gemessen mit Hilfe eines Stöpselrheostaten und eines Akkumulators, dessen Spannung genau bestimmt war. Als Nullinstrument diente ein von Hrn. Prof. Paschen konstruiertes Spiegelgalvanometer, welches durch den Magneten durchaus nicht gestört war, da es sich in einem Kasten aus weichem Eisen befand, und der ziemlich weit entfernte Elektromagnet so aufgestellt war, daß seine Kraftlinien in Vertikalebene verliefen. Die Messungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Dicke der Platte $\delta = 0,876$ mm.

i	Φ	$-R$	i	Φ	$-R$
Amp.	C.G.S.	Millivolt	Amp.	C.G.S.	Millivolt
0,796	5250	1,215	0,716	6350	1,27
0,787	6610	1,452	0,716	7420	1,45
0,782	7730	1,657	0,715	8100	1,55
0,781	8520	1,774	0,715	10490	1,91
0,781	11030	2,161	0,715	12700	2,21
					9,15

1) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 94 II. p. 764. 1887.

i Amp.	Φ C.G.S.	Φ Millivolt	$-R$ C.G.S.	i Amp.	Φ C.G.S.	Φ Millivolt	$-R$ C.G.S.
0,715	6280	1,27	10,63	0,877	6310	1,56	10,60
0,715	7390	1,45	10,32	0,875	7450	1,79	10,33
0,715	8150	1,56	10,06	0,880	8260	1,94	10,03
0,715	10490	1,89	9,48	0,877	6390	1,57	10,53
0,715	12660	2,19	9,10	0,875	7530	1,80	10,27
				0,874	8260	1,94	10,10

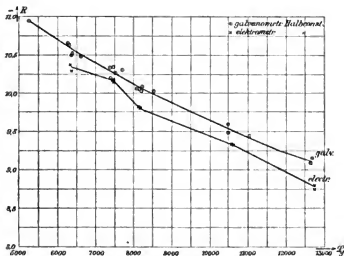


Fig. 2.

In dem Diagramm ist $-R$ in absolutem elektromagnetischen Maß als Funktion von Φ aufgetragen und durch die beobachteten Punkte eine Kurve gezeichnet.

Durch besondere Messungen überzeuge ich mich von der Proportionalität von Φ mit der Primärstromstärke, da bei den weiter unten beschriebenen elektrometrischen Messungen größere Stromstärken nötig waren. Es zeigte sich, daß bei Messungen mit 3—4 Amp. die Hallkonstante ihrem absoluten Wert nach ungefähr 1 Proz. kleiner ausfiel, wahrscheinlich infolge der durch die Joulesche Wärme hervorgerufenen

höheren Temperatur. Nach Zahn ist der Temperaturkoeffizient tatsächlich negativ.¹⁾

Daß der Hallstrom, wenn er nicht kompensiert war, genau dem Werte der elektromotorischen Kraft bei Kompensation entsprach, war zu erwarten; Messungen bestätigten diese Erwartung.

Um sicher zu sein, daß an keiner Stelle des Plattenrandes eine Stauung von Elektronen auftreten könne, durch welche ein Resultat erzielt wurde, welches sich mehr dem elektrometrischen Halleffekt näherte, wurde folgender Versuch gemacht.

Durch die Zuleitung I (vgl. Fig. 3) einer rechteckigen Platte tritt der Primärstrom ein, bei Erregung des Magnet-

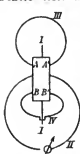


Fig. 3.

feldes wird im Sekundärkreis II der Hallstrom mittels eines Galvanometers von $70\ \Omega$ Widerstand wahrgenommen. Es waren an den Rändern noch weitere Elektroden A, A' und B, B' angelötet. Wurden diese Elektroden durch die Stromkreise III bez. IV, in denen auch je $70\ \Omega$ Widerstand lag, miteinander verbunden, so trat keine Änderung der Stromstärke in II ein. Hieraus kann man schließen, daß sich in A, A', B, B' am Rande keine Elektronen gestaut haben können, die das Resultat modifizierten, da durch das Schließen von III und IV die Stauung hätte verhindert werden müssen.

Zur elektrometrischen Messung des Halleffektes diente ein nach den Angaben von Hrn. Prof. Paschen in der Werkstätte des Tübinger physikalischen Institutes konstruiertes Quadrantenelektrometer (noch nicht beschrieben) von sehr großer Empfindlichkeit. Je sorgfältiger die Justierung vorgenommen wurde, die ich nach dem Schema von Hallwachs²⁾ ausführte, zu um so höheren Potentialen konnte man die Nadel laden, ohne daß das Elektrometer aufhörte exakt zu arbeiten, d. h. gleiche Ausschläge nach rechts und links zu zeigen und zwar Ausschläge, die den an die Quadranten gelegten Potentialdifferenzen proportional waren. Um nicht während der längeren Zeit, in

1) Vgl. H. Zahn, Ann. d. Phys. 14. p. 886. 1904.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

der ich das Instrument benutzte, häufiger wieder Justierungen vornehmen zu müssen, da kleine Änderungen in der Gleichgewichtslage der Nadel natürlich nicht ganz unvermeidlich sind, beschränkte ich mich auf 20 Volt Nadelladung, während 40 Volt Nadelladung noch leicht hätten angewandt werden können. Es kam nur die sogenannte Quadrantschaltung in Betracht.

Das Elektrometer wurde vor und nach jeder Messungsreihe geeicht, indem von der Gesamtspannung eines Akkumulators von genau gemessener elektromotorischer Kraft ein Bruchteil abgezweigt und an die Quadranten angelegt wurde. Gemessen wurde mit Fernrohr und Skala die Änderung des Ausschlages, wenn die an den Quadranten liegende Spannung kommutiert wurde. Folgende beiden Tabellen geben für zwei zu verschiedenen Zeiten angestellte Messungsreihen die an den Quadranten liegenden Spannungen in Volt (erste Kolumne) und die beim Kommutieren derselben erfolgten Ausschläge (zweite Kolumne). Aus ihnen ergibt sich die große Empfindlichkeit des Instrumentes und die Proportionalität seiner Angaben.

Volt	ST	Volt	ST
$8,05 \cdot 10^{-3}$	63,4	$8,05 \cdot 10^{-3}$	66,4
$12,05 \cdot 10^{-3}$	99,0	$12,05 \cdot 10^{-3}$	97,5
$16,03 \cdot 10^{-3}$	131,0	$16,03 \cdot 10^{-3}$	130,1
$1^{ST} = 1,224 \cdot 10^{-4}$ Volt.		$1^{ST} = 1,227$ Volt.	

In folgenden beiden Meßreihen bedeuten die Zahlen in der ST überschriebenen Kolumne die Ausschläge beim Kummrieren der Hallkraft. Mit Hilfe der soeben angegebenen Empfindlichkeit berechnet sich daraus die Hallkraft Φ in Millivolt.

i Amp.	Φ C.G.S.	ST	Φ in Millivolt	$-R$ C.G.S.
5,04	6350	71,4	8,74	10,27
5,01	7440	82,7	10,1	10,21
4,99	8220	87,2	10,7	9,81
5,00	10590	107,5	13,2	9,34
5,00	12730	121,5	14,9	8,80

i Amp.	Φ C.G.S.	ST	Φ in Millivolt	$-R$ C.G.S.
5,01	6360	71,7	8,80	10,88
4,98	7430	81,5	10,0	10,16
4,97	8165	86,4	10,6	9,82
4,96	10600	106,4	13,1	9,34
4,97	12740	119,7	14,7	8,74

Die Messungsergebnisse sind auch graphisch in dem Diagramm Fig. 2 dargestellt.

Wie wir aus diesem Diagramm sehen, ist die elektrometrisch gemessene Hallkonstante immer etwas kleiner als die galvanometrisch gemessene. Jedoch möchte ich auf diese Differenz nicht allzu großen Wert legen, dem wegen des für eine Elektrometermessung sehr kleinen Effektes sind die elektrometrischen Resultate etwas unsicherer als die galvanometrisch gemessenen. Ferner mußte man zu den elektrometrischen Messungen einen Primärstrom von ca. 5 Amp. anwenden, während bei den galvanometrischen Messungen 0,7—0,9 Amp. genügten. Durch die stärkeren Ströme entstand nun infolge der Jouleschen Wärme eine Temperaturerhöhung, die eventuell zu der Differenz beigetragen haben kann. Diese Vermutung ist um so wahrscheinlicher, als auch beim galvanometrischen Halleffekt bei 3—4 Amp. Stromstärke eine um ca. 1 Proz. kleinere Hallkonstante sich ergab.

Jedenfalls sieht man, daß der Unterschied, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr gering ist, daß also im Sinne der Drudeschen Theorie $d \lg N / dT$ oder der Temperaturkoeffizient der Dissoziation beim Wismut nur sehr klein sein kann.

6. Die Leitfähigkeit des Wismuts bei Gleich- und Wechselstrom.

Um weitere Aufklärung über den Vorgang der elektrischen Leitung in Metallen zu bekommen, untersuchte ich die Leitfähigkeit des Wismuts bei Gleich- und Wechselstrom. Hier sind verschiedene Anomalien bekannt. Lenard¹⁾ fand, daß Wismut schon bei sehr langsamen Schwingungen (ca. 10000 Schwingungen pro Sekunde) eine Leitfähigkeit hat, die größer ist,

1) P. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 619. 1890.

als für Gleichstrom, und daß diese Tatsache auf keine bekannten Erscheinungen zurückgeführt werden kann. Ferner ergab sich bei den Messungen von Hagen und Rubens¹⁾ über das Reflexionsvermögen der Metalle für ultrarote Strahlen, daß Wismut sich anders verhält als alle anderen Metalle, indem es nicht der Maxwellschen Theorie gehorcht, die das Reflexionsvermögen aus der Leitfähigkeit berechnen läßt, sondern es würde sich aus dem Reflexionsvermögen des Wismuts eine viel höhere Leitfähigkeit schließen lassen.

Es handelte sich nun darum, die Lenardschen Versuche zu wiederholen und zu versuchen, ob diese Differenz für schnellere Schwingungen nicht eventuell größere Werte annimmt.

Zunächst wiederholte ich die Lenardschen Versuche. Ich spannte die Drähte, die ich untersuchte, geradlinig aus; sie gingen frei durch die Luft und waren an den Enden an Kupferbleche angelötet. Dann setzte ich das Ganze in einen Trog, der mit Petroleum gefüllt war, damit die Temperatur der untersuchten Drähte genau gleich war. Wismut, Platin und Kupfer wurden miteinander verglichen, die Drähte waren von Hartmann & Braun bezogen. Es war Wismutdraht von 0,17 mm Durchmesser und ferner Haardrähte aus Platin von 0,0513 mm und aus Kupfer von 0,0208 mm Durchmesser. Die Längen waren ca. 24 cm bez. 23 cm bez. 28 cm und wurden so abgeglichen, daß die Widerstände fast völlig gleich waren und zwar ca. 13 Ω . Die Drahtdicken waren absichtlich so gewählt, daß wenigstens annähernd gleiche Längen der verschiedenen Drähte gleichen Widerstand hatten; denn wenn auch die Schwingungen, mit denen gemessen wurde, so langsam waren, daß bei so dünnen Drähten die Stromverteilung sicher noch gleichmäßig über den Querschnitt war, so hat diese Wahl doch den Vorzug, daß die an den Widerständen bei schnelleren Schwingungen anzubringenden Korrekturen gleich groß waren, denn sie hängen außer von der Wechselzahl ν (doppelte Schwingungszahl) nur von dem Widerstand pro Längeneinheit γ ab. Nach Lord Rayleigh²⁾ ist nämlich

$$w = w_0 \left(1 + \frac{\pi^2 \nu^2}{12 \gamma^2} - \frac{\pi^4 \nu^4}{180 \gamma^4} + \dots \right).$$

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. p. 873. 1903.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 21. p. 387. 1886.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke ausgeführt. Es war dafür Sorge getragen, daß durch das einfache Umlegen zweier Wippen die Gleichstromquelle (Akkumulator) mit der Wechselstromquelle (Induktorium mit Mückenton) und ebenso das Galvanometer mit dem Telephon vertauscht werden konnten.

Es ergab sich bei der Einstellung

$$\text{mit Gleichstrom } w_{\text{Bi}} : w_{\text{Pt}} = \frac{0,4994}{0,5006} ; \text{ mit Wechselstrom } = \frac{0,4989}{0,5011} .$$

Bei einer zweiten Messung an einem anderen Tage

$$\text{mit Gleichstrom } w_{\text{Bi}} : w_{\text{Pt}} = \frac{0,4992}{0,5008} ; \text{ mit Wechselstrom } = \frac{0,4986}{0,5014} .$$

Dagegen wurde kein Unterschied beim Vergleich von Platin mit Platin, von Platin mit Kupfer, von Kupfer mit Kupfer gefunden, wenn man mit Gleich- bez. Wechselstrom maß.

Genau wie Lenard fand ich also bei Wismut kleineren Widerstand für Schwingungen, und zwar für sehr langsame Schwingungen. Wir können auf Grund der Messungen mit den anderen Metallen annehmen, daß nur Wismut, nicht aber Pt und Cu einen anderen Widerstand bei Wechsel- als bei Gleichstrom haben. Setzen wir den Gleichstromwiderstand des Bi = 1, so ist nach den obigen Messungen der Wechselstromwiderstand 0,9980 bez. 0,9976, d. b. im Mittel 0,9978, während Lenard fast die gleiche Zahl 0,9977 gefunden hat. Diese Differenz zeigt sich von der Stromstärke unabhängig; sie scheint auch in weiteren Grenzen von der Wechselzahl unabhängig zu sein, und zwar besteht die Differenz — im Gegensatz zu Lenard — auch noch für die Schwingungszahlen, die dem eigentlichen im Telephon hörbaren *Töne* entsprechen, während Lenard meint, daß nur bei den *Geräuschen* von ca. 10000 Schwingungen/Sek. ein Unterschied beobachtbar sei.

Sollte der Effekt doch von der Schwingungszahl abhängig sein, so stand zu erwarten, daß er bei schnellen Schwingungen sehr viel größer sein würde. Um dies zu entscheiden, wählte ich folgende Versuchsanordnung:¹⁾

1) Vgl. die Versuchsanordnung von G. Rempp, Ann. d. Phys. 17. p. 627. 1905.

Die Funkenstrecke F wird von einem Induktorium J gespeist (Fig. 4); sie befindet sich in einem Schwingungskreise I mit zwei Leidener Flaschen C_1 und C_2 von 960 bez. 890 cm Kapazität. Der Kreis selbst war ein Rechteck von 36×40 cm Seitenlänge aus 4 mm dickem Kupferdraht.

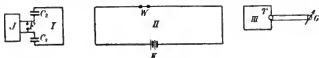


Fig. 4.

Dieser Primärkreis I induziert auf einen Sekundärkreis II, der mit I sehr lose magnetisch gekoppelt ist. II ist ein Rechteck von 99,7 cm Länge und 39,5 cm Breite, es besteht aus Kupferdraht von 3,97 mm Durchmesser. In der Mitte der einen Längsseite ist ein variabler Kondensator K eingefügt, der nach meinen Angaben in der Werkstatt des physikalischen Institutes zu Tübingen angefertigt ist. Derselbe besteht aus vier feststehenden, einander parallelen Zinkplatten, die oben und unten durch Hartgummiplatten hinten durch eine mit den ersteren verlötete Zinkplatte zusammengehalten werden. Zwischen den vier feststehenden Platten befinden sich drei metallisch miteinander verbundene Platten, die in Nuten im Hartgummi verschiebbar sind, so daß je nach ihrer Stellung größere oder kleinere Flächen den festen Platten gegenüberstehen. Die Stellung läßt sich an einer Skala ablesen, die Eichung zeigt, daß zwischen gewissen Grenzen die Kapazität linear mit der Verschiebung sich verändert. Fig. 5 stellt einen Vertikalschnitt durch die Hartgummiplatten mit den vier feststehenden Zinkplatten, die metallisch miteinander verbunden waren, dar, während die beweglichen Platten nicht mit eingezeichnet sind. Fig. 5 a



Fig. 5.



Fig. 5 a.

ist ein Horizontalschnitt durch den Kondensator. Außer dem System aus drei beweglichen Platten konnte man auch eine einzige bewegliche Platte in eine der Nuten schieben. Da-

durch war es ermöglicht, auch kleinere Kapazitäten herzustellen.

In der Mitte der anderen Längsseite des Sekundärkreises, dem Kondensator K gegenüber, war der Kreis unterbrochen und zwei Quecksilbernäpfchen angebracht. Diese konnten entweder durch einen dicken Kupferdraht oder durch geradlinig gespannte dünne Drähte W miteinander verbunden werden.

War der Sekundärkreis auf den Primärkreis abgestimmt, so fiel die Stromstärke im Sekundärkreis beträchtlich, wenn anstatt des dicken Kupferdrahtes ein Bi-Draht oder ein Haardraht aus Cu bez. Pt bei W eingeschaltet wurde; die Energie wurde in Joulesche Wärme in den Drähten umgesetzt, und hierbei kommt gerade der effektive Widerstand der Drähte in Betracht.

War dafür gesorgt, daß die Drähte aus Bi, Cu, Pt gleichen Gleichstromwiderstand hatten, so konnte man leicht Veränderungen in ihrem gegenseitigen Verhältnis wahrnehmen.

Die Stromstärke im Sekundärkreis wurde gemessen, indem dieser auf einen Tertiärkreis III aus drei Windungen in loser Koppelung induzierte. In demselben befand sich ein Brandesches Vakuumthermoelement¹⁾ aus Konstantan und Eisen, welches ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Brandes verdanke. Dies war mit einem Paschenschen Galvanometer G verbunden, welches sich wegen seiner Empfindlichkeit bei kleiner Schwingungsdauer und besonders wegen seiner starken Dämpfung hervorragend gut zum Aufnehmen von Resonanzkurven eignet.

Die Messung der Kapazitäten der Leidener Flaschen und die Eichung des Meßkondensators K wurde so vorgenommen, daß die Kapazität n mal in der Sekunde zu einem gegebenen Potential geladen und ebenso oft durch ein Galvanometer entladen wurde.²⁾ Die hierzu nötige Wippe wurde durch einen Torsionsunterbrecher betrieben, der nach den Angaben von Hrn. Prof. Paschen konstruiert worden ist.

Auf einem Brett sind zwei Messingpfeiler P_1 und P_2 (vgl. Fig. 6) befestigt, die einen leicht gespannten Messingdraht D tragen. An diesem ist die Wippe W befestigt, deren mittlerer

1) H. Brandes, Physik. Zeitschr. 6. p. 503. 1905.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik 10. Aufl. Nr. 132, 7. 1905.

Arm immer in den Quecksilbernaf N_2 taucht, während, wenn der Draht Torsionsschwingungen macht, bald der eine äußere Arm in N_1 , bald der andere in N_3 eintaucht. Ferner ist an dem Draht D ein Hammer H aus weichem Eisen befestigt und ein Kontaktdraht C , der bei Torsionsschwingungen des Drahtes D abwechselnd in den Quecksilbernaf Q , der in seiner Höhe regulierbar ist, eintaucht und wieder heraustaucht. Man leitet einen Strom durch die Klemme K_1 in den Pfeiler P_1 , er fließt weiter durch den Draht D , den Kontaktdraht C , den Quecksilbernaf Q , durch einen mit diesem verbundenen Draht zur Spule S , die dem Hammer H gegenübersteht, zur Klemme K_2 und zum Element zurück. Durch den Strom wird der Hammer H nach S hin angezogen, dadurch tordiert sich der Draht, der Kontakt zwischen C und Q wird unterbrochen, der Strom hört auf, der Hammer schnell zurück etc. Der Vorzug des Unterbrechers beruht in der großen Regelmäßigkeit seines Ganges und in den großen Amplituden der Wippe, die ein sicheres Unterbrechen des Kontaktes garantieren.

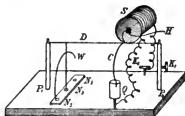


Fig. 6.

Die Regelmäßigkeit erkennt man am besten daran, daß man mit Hilfe des Torsionsunterbrechers eine Kapazität lädt und durch ein Galvanometer entlädt. Der Galvanometerausschlag ist absolut konstant bis auf Bruchteile eines Promille.

Die Unterbrechungszahl bestimmte ich stroboskopisch, indem ich an einen Elektromotor eine durchlöchernte Scheibe setzte. Den Gang des Motors, an dem sich ein Zählwerk befand, wurde sehr fein dadurch reguliert, daß an eine auf seiner Welle befestigte Schwungscheibe ein Haarpinsel mit einer Schraube stärker oder schwächer gedrückt wurde. Während des Ganges des Unterbrechers wurde durch die stroboskopische Scheibe der Hammer beobachtet, und der Gang des Motors so reguliert, daß der Hammer stillzustehen schien. Ich fand 25,88 Unterbrechungen pro Sekunde.

Die Schwingungszahlen der elektrischen Wellen konnten

durch Aufnahme einer Resonanzkurve mit Hilfe des Sekundärkreises bestimmt werden, denn in diesem ließ sich die Selbstinduktion nach der Formel für das Rechteck mit den Seiten a und b aus Draht vom Radius r berechnen. Es ist

$$p = 4 \left[a \ln \frac{2ab}{r(a + \sqrt{a^2 + b^2})} + b \ln \frac{2ab}{r(b + \sqrt{a^2 + b^2})} + 2(\sqrt{a^2 + b^2} - a - b) \right].^1)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Schwingungen so schnell sind und der Draht so gut leitet und einen so großen Durchmesser hat, daß der Strom merklich nur auf der Oberfläche des Drahtes verläuft, so daß bei der Berechnung der magnetischen Energie das Drahtinnere keinen Beitrag liefert. Diese Voraussetzung ist erfüllt, wovon man sich nachträglich überzeugen kann, sobald man die Schwingungszahl berechnet hat. Fig. 7 stellt eine Resonanzkurve dar, die aufgenommen wurde,

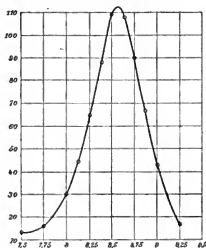


Fig. 7.

während bei W (Fig. 4) ein dicker Kupferdraht die Verbindung der beiden Näpfchen herstellte. Als Unterbrecher im Primärkreis des Induktoriums diente als bei weitem regelmäßigster ein Quecksilberstrahlunterbrecher der A.E.G. Die Funkenkugeln waren aus Zink, die Stromstärke in der Primärspule des Induktors war so reguliert, daß bei jeder Unterbrechung nur ein Funken übersprang. Erst dadurch wurde die für die Messungen notwendige

Regelmäßigkeit erzielt.²⁾ Als Abszisse ist die Stellung der beweglichen Kondensatorplatten, als Ordinate der Galvano-

1) Vgl. M. Wien, Wied. Ann. 53. p. 935. 1894.

2) J. Zenneck, Elektromagn. Schwingungen p. 609. Stuttgart 1905.

meterausschlag aufgetragen auf Grund folgender Beobachtungstabelle:

Stellung der Kondensatorplatten	Ausschlag	Stellung der Kondensatorplatten	Ausschlag
7,5	13	8,5	109
7,75	16	8,625	108
8,0	30	8,75	90
8,125	44	8,875	67
8,25	64	9,0	43
8,375	88	9,25	17

Das Maximum liegt bei 8,56. Dieser Stellung entspricht nach der Eichungstabelle des Kondensators die Kapazität $C = 245$ cm.

p ergibt sich aus den Dimensionen

$$a = 99,7 \text{ cm}, \quad b = 39,5 \text{ cm}, \quad r = 0,198 \text{ cm} \quad \text{zu} \quad p = 2724 \text{ cm}.$$

Nach der Formel

$$n = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2 \pi \sqrt{p c}}$$

ergibt sich die ganze Schwingungszahl zu $5,85 \cdot 10^6$ 1/sec.

Die Drähte, welche bei W in den Sekundärkreis eingeschaltet wurden, waren von derselben Dicke, wie die früher benutzten. Die Widerstandsveränderung berechnet sich nach der Formel

$$w = w_0 \left(1 + \frac{\pi^2 n^2}{3 \cdot \gamma^2} - \dots \right),$$

wenn n die ganze Schwingungszahl, γ den Widerstand von 1 cm Länge bei Gleichstrom ist. Nun ist aber

$$n = 5,85 \cdot 10^6, \quad \gamma = 0,46 \, \Omega = 0,46 \cdot 10^9 \text{ C.G.S.}$$

Daraus folgt

$$w = w_0 1,0005,$$

d. h. die Änderung ist sehr unbedeutend, und da überdies die Drahtdicken so gewählt waren, daß γ annähernd bei allen gleich war, so ist die kleine Korrektur bei den verschiedenen Drähten einander gleich. Die Drähte waren ca. 3 cm lang, ihr Widerstand war $1,46 \, \Omega$, sie waren sorgfältig im Widerstand bei Gleichstrom abgeglichen. Es ergab sich, daß der Genauigkeit nur eine Grenze gesetzt war durch die Schwan-

kungen infolge des unregelmäßigen Ganges des Unterbrechers. Es können keine größeren Differenzen zwischen den Widerständen bestehen als 0,7 Proz. Das bedeutet aber, daß die am Wismut schon bei Schwingungen der Ordnung 1000/sec beobachtete Widerstandsdifferenz gegenüber dem Gleichstromwiderstand auch bei $6 \cdot 10^6$ Schwingungen/sec keinen größeren Betrag erreicht. Es ist also das Verhalten des Bi gegenüber den ultraroten Strahlen nicht durch diese Versuche aufgeklärt, es müßte denn sein, daß die Änderung erst bei sehr viel schnelleren Schwingungen größer wird.

Will man sich ein Bild von den Vorgängen im Wismut auf der Grundlage der Elektronentheorie machen, so wird man das verschiedene Verhalten gegenüber Gleich- und Wechselstrom zunächst durch das Verhalten der positiven Elektronen erklären wollen. Diese scheint man ja ohnehin auf Grund der obenstehenden theoretischen Überlegungen und der beobachteten Tatsachen mit in den Kreis der Betrachtungen ziehen zu müssen.

An einfache Polarisationselektronen darf man dabei aber nicht denken, d. h. an Elektronen mit einer Gleichgewichtslage, in die die abgelenkten Elektronen zurückgezogen werden; denn ist ein Elektron um die Länge l aus der Gleichgewichtslage abgelenkt, so ist das dazu nötige Feld gegeben durch

$$\alpha e \mathcal{E} = l$$

und also

$$\alpha e \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = \frac{dl}{dt}.$$

Die Strömung ist

$$\sum N e \frac{dl}{dt} = \sum N e^2 \alpha \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = s \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}.$$

Solche Elektronen würden also eine Dielektrizitätskonstante s im Wismut hervorrufen und im Draht vom Widerstand w und dem Selbstinduktionskoeffizienten p_0 eine Verkleinerung der Selbstinduktion verursachen, so daß

$$p = p_0 - \frac{s w}{\sigma}$$

würde (σ Leitfähigkeit).

Berücksichtigt man dagegen auch die Dämpfung der Polari-

sationselektronen, so wird die Bewegungsgleichung für ein Elektron¹⁾

$$m \frac{d^2 l}{dt^2} + \frac{1}{u} \frac{dl}{dt} + \frac{1}{\alpha} l = e \mathcal{E} = e \mathcal{E}_0 e^{i\nu t} \quad (2)$$

Daraus folgt, daß auch

$$l = l_0 e^{i\nu t}$$

zu setzen sein wird, woraus sich

$$l = \frac{e \mathcal{E}}{\frac{1}{\alpha} - m \nu^2 + \frac{i\nu}{u}}$$

ergibt. Nun wollen wir annehmen, daß ν solche Werte hat, daß wir noch weit aus dem Gebiet der Eigenschwingungen $\nu_0 = \sqrt{1/m\alpha}$ entfernt sind, aber die Reibungskonstante $1/u$ sei so groß, ferner die Masse der Elektronen, sowie ihre Direktionskraft $1/\alpha$ seien so klein, daß α und $m\nu^2$ einzeln gegen $i\nu/u$ vernachlässigt werden können. Dann ist

$$i\nu l = \frac{dl}{dt} = u e \mathcal{E},$$

$$\sum e N \frac{dl}{dt} = \sum N e^2 u \mathcal{E},$$

d. h. solche Elektronen würden bei Schwingungen wirklich etwas zur Leitfähigkeit beitragen. Bei Gleichstrom dagegen würden sie entsprechend ihrer Direktionskraft zunächst aus der Gleichgewichtslage abgelenkt werden, dann aber nichts mehr zur Leitung der Elektrizität beitragen, die allein durch die Leitungselektronen besorgt würde.

Es wäre wohl nicht undenkbar, daß im Wismut solche sehr stark gedämpfte Polarisationsselektronen sind.

Anhang.

In Formel (26) kommen die beiden bestimmten Integrale

$$K = \int_0^\infty \frac{e^{-h r^2}}{r^2 + \gamma^2} r dr \quad \text{und} \quad J = \int_0^\infty \frac{e^{-h r^2}}{r^2 + \gamma^2} dr$$

1) P. Drude, Lehrbuch d. Optik p. 353. Leipzig 1900.

2) Hier bedeutet s die Basis des natürlichen Logarithmensystems und nicht wie auf der vorigen Seite die Dielektrizitätskonstante.

vor. Es handelt sich darum, sie auf bekannte Integrale zurückzuführen.

Um K zu transformieren, setze ich

$$h(r^2 + \gamma^2) = t;$$

dann wird

$$K = \frac{e^h \gamma^2}{2} \int_{h \gamma^2}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt.$$

Um J zu transformieren, bilden wir

$$\begin{aligned} -\frac{dJ}{dh} &= \int_0^{\infty} \frac{r^2 e^{-h r^2}}{r^2 + \gamma^2} dr = \int_0^{\infty} e^{-h r^2} dr - \gamma^2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-h r^2}}{r^2 + \gamma^2} dr \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h}} - \gamma^2 J, \end{aligned}$$

oder

$$\frac{dJ}{dh} - \gamma^2 J = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h}}.$$

Diese Differentialgleichung läßt sich nach der Lagrange'schen Methode der Variation der Konstanten integrieren und ergibt

$$J = e^{\gamma^2 h} \frac{V_{\pi}}{\gamma} \int_{\gamma \sqrt{h}}^c e^{-t} dt,$$

wo c willkürliche Integrationskonstante ist. Sie bestimmt sich daraus, daß J für $h = \infty$ Null sein muß, und man erhält

$$J = e^{\gamma^2 h} \frac{V_{\pi}}{\gamma} \int_{\gamma \sqrt{h}}^{\infty} e^{-t} dt.$$

Tübingen, Physik. Inst., März 1906.

(Eingegangen 23. März 1906.)

**5. Das Spektrum des von den Strahlen
des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes;
von B. Walter.**

(Hierzu Taf. III, Figg. 1—4.)

Sir William und Lady Huggins haben gefunden¹⁾, daß das Spektrum des vom Radiumbromid ausgehenden Lichtes mit demjenigen der Umgebung des negativen Poles einer mit verdünnter Luft gefüllten Geißlerschen Röhre, d. h. also mit dem *des negativen Glimmlichtes des Stickstoffs* übereinstimmt; und später haben dann F. Himstedt und G. Meyer²⁾, sowie auch der Verfasser und R. Pohl³⁾ gezeigt, daß ein derartiges Licht nicht bloß von den Radiumkörnchen selbst, sondern auch von der in weiterer Umgebung derselben befindlichen Luft ausgesandt wird.

Auch die Luft, welche eine mit *Radiotellur (Polonium)* überzogene Metallplatte umgibt, sendet, wie ich Anfang Februar v. J. zuerst erkannte, ein Licht aus, das zwar nicht mehr wie das vom Radium erzeugte mit dem Auge beobachtet, jedoch mit Hilfe einer photographischen Platte verhältnismäßig leicht nachgewiesen werden kann.⁴⁾ Die emittierten Wellenlängen

1) Sir William u. Lady Huggins, Proc. Roy. Soc. 72. p. 196 u. 409. 1903.

2) F. Himstedt u. G. Meyer, Ber. d. naturf. Gesellsch. zu Freiburg i. Br. 16. p. 13—17. 1905.

3) B. Walter u. R. Pohl, Ann. d. Phys. 18. p. 406. 1905.

4) B. Walter, Ann. d. Phys. 17. p. 367. 1905. Diese Abhandlung wurde der Redaktion der Annalen erst am 21. April 1905 zugesandt, da sie eine große Zahl ziemlich langwieriger Versuche enthält. — Ich mache diese genaueren Zeitangaben, weil die gleiche Entdeckung mit einigen kurzdauernden Versuchen von den Herren W. Marckwald u. K. Herrmann der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erst am 2. Juni desselben Jahres — nicht am 2. Mai, wie unter der Überschrift der Abhandlung gedruckt steht — vorgetragen wurde.

lagen nach meinen damaligen, auf Absorptionsversuche begründeten Bestimmungen so gut wie ausschließlich im Ultraviolett, und zwar in der Hauptsache zwischen 350 und 290 $\mu\mu$, einem Spektralgebiet, in welchem auch die stärksten Wellen des vom Radiumbromid erzeugten Stickstofflichtes liegen, so daß schon Himstedt und Meyer am Schlusse ihrer angeführten Abhandlung die Ansicht ausgesprochen haben, daß das Radiotellur den Stickstoff zur Emission derselben Wellenlängen veranlaßt wie das Radiumbromid.

Zu derselben Ansicht war auch ich schon bald nach der Veröffentlichung meiner erwähnten Abhandlung gekommen, konnte dieselbe jedoch in Ermangelung eines Quarzspektrographen zunächst nicht näher begründen. Nach Beschaffung eines solchen Apparates, der ähnlich wie diejenigen der genannten Beobachter ein Cornuprisma von 60° und zwei plankonvexe Linsen von 15 cm Brennweite besaß, wurde nach einigen orientierenden Aufnahmen für den genannten Zweck der Spalt des Instrumentes 0,2 mm weit geöffnet, und so das letztere 1464 Stunden (zwei Monate) lang einer von Dr. Rich. Sthamer, hierselbst, frisch bezogenen, besonders kräftigen Radiotellurplatte von 4 cm Durchmesser gegenübergestellt.¹⁾ Die letztere befand sich dabei in einem mit getrocknetem Stickstoff von Atmosphärendruck gefüllten Messinggefäß, und ihre aktivierte Fläche war sowohl parallel der Richtung des Spaltes als auch parallel der Achse des Kollimatorrohres des Spektrographen gerichtet, lag jedoch einige Millimeter seitwärts von dieser Achse, um das vor ihr im Stickstoff entstehende Licht in möglichst großer Ausdehnung in den Spalt hineinzubekommen. Dasselbe hatte zwischen Platte und Spalt noch eine, an geeigneter Stelle auf dem Messinggefäß aufge kittete Quarzplatte von 2 mm Dicke zu durchsetzen.

Spektrograph und Lichtquelle befanden sich in einem die ganze Zeit über nicht berührten, lichtdichten Schrank, der seinerseits in einem inzwischen höchstens hin und wieder durch schwaches rotes Licht erhellten Zimmer stand.

1) Der bei Anlegung von 110 Volt an dieselbe zwischen ihr und einer gleich großen, in 15 mm Abstand davon aufgestellten und an Erde gelegten Kupferplatte übergehende Strom hatte vor der Exposition eine Größe von $1,06 \cdot 10^{-8}$ Ampère.

Das erhaltene Spektrum ist in der Fig. 2, Taf. III in ungefähr dreifacher Vergrößerung dargestellt.

Ein zweites Spektrum wurde auf einem anderen Teile derselben Platte dadurch entworfen, daß nach dem Vorgange von Himstedt und Meyer drei Körnchen Gieselschen Radiumhromids in einem gegenseitigen Abstand von je 1 mm in einer Reihe auf einer Glasplatte und dann diese selbst auf zwei vorspringenden Leisten des Spaltendes des Spektrographen befestigt wurden, so daß die Körnchen 3 mm weit vor dem Spalt lagen. Die Körnchen zeigten dem Spalt Flächen von ziemlich verschiedener Größe, nämlich bez. von rund $1,0 \times 0,4$; $0,6 \times 0,3$ und $0,4 \times 0,1$ mm, wobei die längere Ausdehnung stets in der Richtung des Spaltes lag. Die Exposition dauerte — bei derselben Spaltweite wie oben — 261 Stunden. Das erhaltene Spektrum ist in gleicher Vergrößerung wie das Radiotellurspektrum in der Fig. 3 der Taf. III dargestellt.

Auf einem dritten Teile derselben Platte entwarf ich dann noch bei derselben Spaltöffnung das Spektrum des negativen Glimmlichtes einer mit verdünnter Luft gefüllten Geißlerschen Röhre bei 10 Sekunden Belichtungszeit und 1,0 Milliampère Stromstärke. Bei der Entwicklung der Platte zeigte sich jedoch dieses letztere Spektrum derartig überexponiert, daß es hier nicht mit wiedergegeben wurde. Ferner sei noch erwähnt, daß die beiden in den Figg. 2 und 3 abgebildeten Spektren im Original nicht wie auf der Taf. III genau untereinander lagen, sondern daß das eine dort um etwa 1 mm gegen das andere verschoben war. Die Ursache dieser Unregelmäßigkeit glaube ich darin suchen zu müssen, daß die Feder, welche die photographische Platte von hinten her gegen den Kassettenrahmen drückte, nicht kräftig genug war und auch zu glatte Druckflächen hatte, so daß sich die Platte bei dem mehrfachen Umsetzen des ziemlich schweren Spektrographen, das zur Anbringung der Radiumkörnchen notwendig war, in dem Rahmen verschoben haben dürfte. Tatsächlich konnte eine in die Kassette gelegte Platte schon durch einen leichten Schlag gegen die erstere von einem bis zum anderen Ende des Rahmens derselben verschoben werden.

Um deshalb diese Verschiebung der Spektren 2 und 3 des Originalnegativs wieder gut zu machen, wurde zunächst das

letztere naturgetreu auf Bromsilberpapier vergrößert, dann die Spektren auf diesem durch einen passenden Schnitt voneinander getrennt und dieselben schließlich auf ein Stück Pappe so untereinander geklebt, daß die entsprechenden Banden genau untereinander lagen, wie dies auf der Taf. III der Fall ist.

Als Vergleichsspektren habe ich dann noch auf einer besonderen Platte bei derselben Einstellung des Spektrographen — jedoch mit einer Spaltweite von nur 0,02 mm — einmal das Spektrum des roten Anodenlichtes (Fig. 1, Taf. III) und dann dasjenige des blauen Kathodenlichtes (Fig. 4, Taf. III) einer Geisslerschen Röhre aufgenommen, die aus Uviolglas (ultraviolett durchlässigem Glas von Schott & Genossen in Jena) bestand, eine Länge von 130 cm, einen inneren Durchmesser von 3 cm und als Elektroden an ihrem einen Ende eine senkrecht zur Achse stehende Aluminiumscheibe von 13 mm Durchmesser, am anderen Ende einen in der Achse verlaufenden Aluminiumdraht von 2 mm Dicke und 4 cm Länge hatte. Die Röhre war mit verdünnter, getrockneter Luft von 1,06 mm Druck gefüllt und wurde für den in Rede stehenden Zweck jedesmal 1 Minute lang mit einem Strom von 2,0 Milliamp. Durchschnittswert beschickt, der von einem durch Deprezunterbrecher betriebenen 5 cm-Induktor stammte. Röhre und Spektrograph waren für beide Aufnahmen in unveränderter Lage, und zwar so aufgestellt, daß die Scheibenelektrode der ersteren sich in 30 cm Abstand vor dem Spalte des letzteren befand, während gleichzeitig die Achse der Röhre senkrecht zur Richtung dieses Spaltes, sowie auch zu der Achse des Kollimatorrohres stand. Zwischen Spalt und Röhre stand ferner noch — in unmittelbarer Nähe der letzteren — ein großer Pappschirm mit einem 2 mm breiten und 3 cm langen Spalte, der nur dasjenige Licht zum Spektrographen gelangen ließ, welches unmittelbar vor der Scheibenelektrode bis zu 2 mm Abstand von derselben in dem ganzen Querschnitt der Röhre entstand, ein Licht, das bei positiver Scheibe schön rot, nach Kommutation der Stromrichtung dagegen blaviolett erschien.

Die Spektren, die auf dem Originalnegativ natürlich genau untereinander paßten, sind hier zum besseren Vergleich mit denjenigen der Figg. 2 und 3 in derselben Weise wie diese voneinander getrennt, und dann das Spektrum des Anoden-

lichtes in Fig. 1 über dem Radiotellurspektrum der Fig. 2, dasjenige des Kathodenlichtes dagegen in Fig. 4 unter dem Radiumspektrum der Fig. 3 angebracht.

Tatsächlich lehrt nämlich schon ein flüchtiger Blick auf die Taf. III, daß, während die mittleren und rechts gelegenen Banden von $380,5$ — $297,7 \mu$ (vgl. die Zahlen über der Fig. 1) in allen vier Spektren nahezu vollkommen übereinstimmen, dies für die links davon gelegenen Banden nicht mehr gilt, sondern daß hier das Radiumspektrum (Fig. 3), wie auch schon von Hrn. und Frau Huggins betont wurde, mit dem Spektrum des negativen Glimmlichtes (Fig. 4), das Radiotellurspektrum (Fig. 2) dagegen mehr mit dem Spektrum des Anodenlichtes (Fig. 1) übereinstimmt.

Am besten sieht man den Unterschied der beiden Spektra 2 und 3, wenn man zunächst in dem letzteren die beiden dicht nebeneinanderliegenden Banden $380,5$ und $391,4$ ins Auge faßt, von denen der Ort der letzteren — als „negativer“ Bande — unterhalb der Fig. 4 angegeben ist. Man sieht dann, daß in dem Spektrum 3, zumal wenn man die zwischen den beiden größten Radiumkörnchen gelegene Luftstrecke betrachtet, wo das Stickstoffspektrum nicht durch das Phosphoreszenzspektrum des Radiumbromids selbst (vgl. Himstedt und Meyer l. c.) überdeckt ist, die Bande $391,4$ wenn auch schmaler, so doch eher heller ist als die Bande $380,5$, wie dies ja auch nach der genaueren Zusammensetzung dieser beiden Banden in der Fig. 4 nicht anders erwartet werden konnte. Demgegenüber ist nun in der Fig. 2 die negative Bande $391,4$ zwar ebenfalls in schwacher Andeutung aber jedenfalls ganz außerordentlich viel schwächer zu sehen, als die Bande $380,5$; und es scheint mir daher das Resultat dieser und der von meinen Vorgängern ausgeführten Versuche, wie bereits oben gesagt, am besten so ausgedrückt werden zu können, daß *das Spektrum des vom Radium erregten Stickstofflichtes mehr mit dem Spektrum des negativen, das Spektrum des vom Polonium erregten Stickstofflichtes dagegen mehr mit dem Spektrum des positiven Lichtes einer mit verdünnter Luft gefüllten Geisslerschen Röhre übereinstimmt.*

Über die theoretische Bedeutung dieser Resultate enthalte ich mich vorläufig jeder Bemerkung; vielmehr will ich nur noch

erwähnen, daß auch eine mit getrocknetem, aus Ammoniumnitrit hergestelltem Stickstoff von 2,90 mm Druck gefüllte Röhre an ihren Polen in dem fraglichen Spektralgebiete genau dieselben Spektra ergab wie die oben betrachtete, mit Luft von 1,06 mm Druck gefüllte, und daß ferner auch die Spektra des Lichtes an den beiden Polen der zwischen zwei Platinspitzen überspringenden, nicht kondensierten Induktionsfunken in dem fraglichen Spektralgebiete in allen wesentlichen Stücken mit denjenigen der Figg. 1 u. 4 der Taf. III übereinstimmen.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, im Febr. 1906.

(Eingegangen 11. Februar 1906.)

**6. Die Strahlung des schwarzen Körpers
und das Dopplersche Prinzip;
von Mathias Cantor.**

§ 1. Das von W. Wien entdeckte Verschiebungsgesetz ist für die Theorie der Strahlung fundamental geworden. Das Wesentliche der Überlegungen, welche zur Entdeckung dieses Gesetzes geführt haben, dürfte in der Bemerkung bestehen: es lassen sich die Wellenlängen einer Strahlung, die von einem Spiegel reflektiert wird, dadurch verändern, daß der Spiegel unter Leistung mechanischer Arbeit bewegt wird. Die Veränderungen, welche unter solchen Umständen die Wellenlängen erfahren, wurden von Hrn. Wien¹⁾ durch Anwendung des Dopplerschen Prinzips bestimmt und auch in der von Hrn. Abraham²⁾ gegebenen Ableitung wird dieses Prinzip benutzt. Durch die folgenden Betrachtungen kann das Verschiebungsgesetz und gleichzeitig auch das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz gewonnen werden, ohne das Dopplersche Prinzip vorauszusetzen. Den von Hrn. Wien beschriebenen Vorgang voransgesetzt, sei die Strahlung, welche von einem bei der Temperatur ϑ befindlichen schwarzen Körper ausging, in einem Hohlraum enthalten und werde von den Wänden vollständig zurückgeworfen.

Das Volumen des Hohlraumes sei v und mit U und F sollen die gesamte und die freie Energie in ihm bezeichnet werden. Durch ϑ und v wird dann der Zustand vom Raume bestimmt und es gilt für eine umkehrbare Veränderung die Gleichung³⁾

$$(I) \quad U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}.$$

1) W. Wien, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin am 9. Febr. 1893.

2) M. Abraham, Boltzmann-Festschrift p. 85. Leipzig 1904.

3) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 2. p. 968. 1882.

Die Arbeit, welche das betrachtete System bei einem Volumszuwachs dv abgibt, ist dann bestimmt durch

$$- \frac{\partial F}{\partial v} dv.$$

Auf die Wände des Raumes wird nun der von der Strahlung herrührende Druck p ausgeübt und die Arbeit bei der Volumenänderung wird durch $p dv$ angegeben, so daß

$$\frac{\partial F}{\partial v} = -p.$$

Bezeichnet man mit u die Dichte der Energie in dem Raume, so ist

$$U = uv,$$

$$p = \frac{1}{3}u$$

und es folgt aus (I)

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\partial F}{\partial v} - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial v},$$

also

$$u + v \frac{\partial u}{\partial v} = -\frac{u}{3} - \frac{\vartheta}{3} \frac{\partial u}{\partial v},$$

oder

$$4u = \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} - 3v \frac{\partial u}{\partial v}.$$

Dieser partiellen Differentialgleichung für u entsprechen die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{du}{u} = \frac{d\vartheta}{\vartheta} = -\frac{dv}{3v},$$

welche die partikularen Integrale bei konstantem Volumen v

$$(Ia) \quad u = C_1 \vartheta^4,$$

bei konstanter Energiedichte u

$$(Ib) \quad \vartheta \sqrt[3]{v} = C_2,$$

und das allgemeine Integral

$$(Ic) \quad u = \vartheta^4 f(\vartheta \sqrt[3]{v})$$

ergeben, wobei C_1, C_2 willkürliche Konstante, f eine willkürliche Funktion bedeuten.

Die erste Gleichung ist der Ausdruck des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. Die zweite besagt, daß die Strahlungen, welche von schwarzen Körpern bei verschiedenen

Temperaturen ausgesandt werden, auf Volumina gebracht werden müssen, die sich umgekehrt wie die dritten Potenzen der Temperaturen verhalten, damit sie gleiche Energiedichte besitzen. Es läßt sich nun zeigen, daß unter bestimmten Voraussetzungen dieser Satz mit dem Verschiebungsgesetz identisch wird.

§ 2. Der Hohlraum sei ein Würfel von der Kantenlänge l und es werde angenommen, daß die Strahlung durch ebene Wellen parallel den Würfelflächen bedingt sei. Diese Annahme wird wenigstens mit einiger Annäherung der gleichförmigen Verteilung der Strahlung in den Hohlräumen entsprechen.¹⁾ Die Volumänderung soll derart erfolgen, daß alle Würfelkanten gleichmäßig geändert werden in der Weise, daß je eine Würfelfläche festgehalten, die ihr parallele aber verschoben wird. Unter diesen Voraussetzungen werden die drei orthogonalen Wellenzüge bei der Kompression des Raumes in gleicher Weise geändert und es genügt die Veränderung für einen derselben — den in der Richtung x fortschreitenden — zu ermitteln. Diese Veränderungen werden erhalten, wenn man das elektrische Feld der Wellen nach vollzogener Volumsveränderung bestimmt. Das elektrische Feld ist aber bestimmt durch die Wellengleichung und durch die den gemachten Voraussetzungen entsprechenden Anfangs- und Grenzbedingungen. Die letzteren sind dadurch gegeben, daß die Wellen durch zwei vollkommene Spiegel begrenzt werden sollen.

Eine derselben befindet sich dauernd an der Stelle $x=l$, der andere ist anfangs bei $x=0$ und wird parallel zu sich selbst verschoben. Die Bewegung desselben soll mit einer beliebig kleinen, im übrigen aber irgend einem Gesetze folgenden Geschwindigkeit vor sich gehen.

Es sind dann bestimmte Gleichungen an beiden Spiegeln zu erfüllen, und es liegen hier also Grenzbedingungen vor, durch welche der Zustand nicht bloß an einer bestimmten Stelle des Raumes vorgeschrieben wird, sondern auch an verschiedenen Stellen, welche sich nach einem angegebenen Gesetze mit der Zeit ändern.

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 291. 1884.



Die von Riemann¹⁾ angegebene Integrationsmethode gestattet nun die Wellengleichung für derartige Grenzbedingungen zu integrieren.

Bezeichnet E eine Komponente des betrachteten Feldes, so besteht die Gleichung

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \omega^2 \frac{\partial^2 E}{\partial x^2},$$

wenn ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem Medium des Hohlraumes — hier das Vakuum — bedeutet.

Wird die neue Veränderliche $y = \omega t$ eingeführt, so hat man

$$\frac{\partial^2 E}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}$$

und das allgemeine Integral ist gegeben durch

$$(II) \quad 2E = E_a + E_b + \int_a^b \frac{\partial E}{\partial x} dy + \frac{\partial E}{\partial y} dx.$$

Die Bedeutung dieser Lösung ergibt sich durch eine geometrische Darstellung (Fig. 1), wenn x und y als rechtwinklige Koordinaten in einer Ebene gedeutet werden.

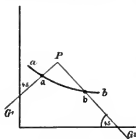


Fig. 1.

E ist die Komponente des Feldes in einem beliebigen Punkte P der Ebene. Das Integral ist zu erstrecken längs der Kurve ab von a bis b , wobei a und b die Schnittpunkte dieser Kurve mit zwei durch P unter 45° gegen die Koordinatenachsen gelegte Geraden G_1 und G_2

sind. E_a und E_b sind die Werte von E in a und b . Sind diese Werte und die Differentialquotienten von E längs der Kurve ab bekannt, so ist E vollständig bestimmt. Für die Differentialquotienten bestehen noch die Beziehungen:

1) H. Weber, Die partiellen Differentialgleichungen d. math. Physik 2. p. 224. Braunschweig 1901.

$$(IIa) \left\{ \begin{array}{l} \text{längs allen zu } G_2 \text{ parallelen Geraden muß} \\ \quad \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y}, \\ \text{längs allen zu } G_1 \text{ parallelen Geraden muß} \\ \quad \frac{\partial E}{\partial x} - \frac{\partial E}{\partial y} \end{array} \right.$$

konstante Werte haben.

Die Kurve ab wird durch die Anfangs- und Grenzbedingungen bestimmt. Die Anfangsbedingung gibt die Differentialquotienten von E für $t=0=y$ also längs der x -Achse von $x=0$ bis $x=l$. Durch die erste Grenzbedingung, daß bei $x=l$ sich ein fester Spiegel befindet, werden dieselben längs einer zur y -Achse parallelen Geraden von $y=0$ bis $y=\infty$ bestimmt.

Durch die Festsetzung, daß ein zweiter Spiegel nach einem bestimmten Gesetz in der x -Richtung verschoben werden soll, werden die Differentialquotienten längs einer Kurve $x=f(y)$ angegeben, wenn diese Gleichung das Gesetz, nach welchem der Spiegel bewegt wird, ausdrückt. Als einfaches Gesetz dieser Bewegung soll vorgeschrieben werden, daß der für $t=y=0$ bis $x=0$ befindliche Spiegel zur Zeit t , also für $y=\omega t_1=p$ seine Bewegung beginnt. Diese erfolge mit der konstanten kleinen Geschwindigkeit c und der Spiegel werde bis $x=m$ verschoben. Diese Lage soll für $y=q$ erreicht und dann dauernd beibehalten werden. Durch Fig. 2 wird die so bestimmte Grenzkurve dargestellt, wobei die Gerade CD die Spur des bewegten Spiegels angibt.

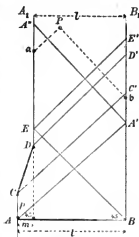


Fig. 2.

Der betrachtete Wellenzug kann aus Wellen von verschiedener Länge bestehen und das jeder dieser Wellen entsprechende Feld genügt der Gleichung (II) und muß an den Spiegeln verschwinden. Die Superposition dieser Teilfelder

gibt dann das Feld des ganzen Wellenzuges. Zur Bestimmung des Anfangszustandes dient die Angabe, daß bis zur Zeit $t=0=y$ der bewegliche Spiegel sich bei $x=0$ befinden soll, es muß also für $x=0$ $E_\lambda = 0$ sein, wenn E_λ das Feld bezeichnet, welches einer der vorhandenen Wellenlängen λ entspricht. Benutzt man die allgemeine Lösung

$$E_\lambda = \Phi(y-x) + \Psi(y+x),$$

so stellt Φ das Feld der nach x fortschreitenden, Ψ das der entgegengesetzt gerichteten Wellen dar. Da nun Wellen in verschiedenen Phasen φ vorhanden sein können, ist

$$\Phi(y-x) = \sum_{\varphi} \cos \beta(y-x+\varphi).$$

Aus der Bedingung $E_\lambda = 0$ für $x=0$ folgt bis zur Zeit $t=0$ also für den Anfangszustand

$$E_\lambda = \sum_{\varphi} \cos \beta(y-x+\varphi) - \cos \beta(y+x+\varphi),$$

oder

$$(IIb) \quad E_\lambda = 2 \sin \beta x \sum_{\varphi} \sin \beta(y+\varphi).$$

Der Anfangszustand ist hiernach durch *stehende Wellen* in verschiedenen Phasen charakterisiert, wobei die Wellenlänge λ bestimmt ist durch

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Da nun auch bei $x=l$ sich ein vollständig reflektierender Spiegel befindet, so muß auch für $x=l$

$$E_\lambda = 0$$

sein, also

$$\beta = \frac{\pi k}{l},$$

woraus folgt

$$l = k \frac{\lambda}{2},$$

wenn k eine ganze Zahl bedeutet.

Dies gilt nun für alle in dem betrachteten Wellenzug vorhandenen Wellen und es soll im folgenden der Index λ weggelassen werden. Mit den gemachten Voraussetzungen ist das Vorkommen von Wellen mit allen beliebigen Perioden *nicht* verträglich. Die möglichen Wellenlängen folgen *nicht*

stetig, sondern mit endlichen Intervallen aufeinander. Die Intervalle können aber durch Vergrößern von l beständig verkleinert werden. Um nun E zu erhalten, muß der in (II) vorkommende Integrant

$$\frac{\partial E}{\partial x} dy + \frac{\partial E}{\partial y} dx = \psi dz$$

für den Linienzug $A_1 A B B_1$ bestimmt werden. Die Linien $E A_1$ und $B B_1$ entsprechen ruhenden Spiegeln, an welchen dauernd $E = 0$, also auch $\partial E / \partial y = 0$ ist. Aus der Relation (IIa) folgt deshalb, daß $\partial E / \partial x$ längs allen durch Punkte von $E A_1$ parallel zu G_2 gezogenen Geraden konstante Werte behält. Daher ist

$$\psi_{E A_1}(y) = \psi_{B B_1}(y - l),$$

wobei durch die angefügten Indizes die Linien angedeutet werden, längs welchen der betreffende Ausdruck zu bilden ist und l , wie auch in der Figur angedeutet, den Abstand der Spiegel nach der Verschiebung bezeichnet. Ebenso folgt, daß

$$\psi_{B B_1}(y) = \psi_{E A_1}(y - l'),$$

also auch

$$\psi_{B B_1}(y - l') = \psi_{E A_1}(y - 2l').$$

Es ist daher

$$\psi_{E A_1}(y) = \psi_{E A_1}(y - 2l'),$$

und in gleicher Weise

$$\psi_{B B_1}(y) = \psi_{B B_1}(y - 2l'),$$

d. h. die ψ sind längs $E A_1$ und $B B_1$ periodische Funktionen mit der Periode $2l'$.

Es genügt daher, ψdz längs $E D C A B A' C' D' E'$ zu bestimmen, es kann dann auch für alle späteren Werte angegeben werden. Für die einzelnen Teile dieses Linienzuges erhält man nun folgende Werte:

Längs $A B$. Hier ist, wie oben gefunden wurde, bis zur Zeit $t = 0$

$$E = 2 \sin \beta x \sum_{\varphi} \sin \beta (y + \varphi),$$

und da hier y und $dy = 0$ ist, wird

$$\psi_{AB} dz = \frac{\partial E}{\partial y} dx = 2 \beta \sin \beta x \sum_{\varphi} \cos \beta \varphi dx.$$

Um für die übrigen Linien die Relationen (IIa) anwenden zu können, muß noch bestimmt werden

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y}\right)_{AB} = 2\beta \sum_{\varphi} \sin \beta(x + \varphi),$$

und

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} - \frac{\partial E}{\partial y}\right)_{AB} = -2\beta \sum_{\varphi} \sin \beta(x - \varphi).$$

Längs AC ist $\partial E/\partial y = 0$ und durch Benutzung der Relation (IIa) erhält man

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{AC} = \left(\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y}\right)_{AB}$$

für Punkte, welche auf einer zu G_2 parallelen Geraden gelegen sind. Aus der Fig. 2 folgt

$$\psi_{AC} dz = 2\beta \sum_{\varphi} \sin \beta(y + \varphi) dy.$$

Längs CD ist $E = 0$, somit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy\right)_{CD} = 0$$

oder

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\omega}{c}\right)_{CD} = 0.$$

Aus (IIa) folgt, wenn die Gleichung von $CD \dots y - p = (\omega/c)x$ berücksichtigt wird,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y}\right)_{CD} = 2\beta \sum_{\varphi} \sin \beta \left(\frac{\omega + c}{c} y - \frac{c}{\omega} p + \varphi \right).$$

Hieraus ergibt sich

$$\psi_{CD} dz = 2 \frac{\omega + c}{\omega} \beta \sum_{\varphi} \sin \beta \left(\frac{\omega + c}{\omega} y - \frac{c}{\omega} p + \varphi \right) dy.$$

Längs DE ist $\partial E/\partial y = 0$ und mittels (IIa) folgt

$$\psi_{DE} dz = 2\beta \sum_{\varphi} \sin \beta(y + m + \varphi) dy.$$

Längs BB_1 ist überall $\partial E/\partial y = 0$ und mittels (IIa) folgt:

Längs BC' :

$$\psi_{BC'} dz = 2\beta \sum_{\varphi} \sin \beta(y - l + \varphi) dy.$$

Längs $C'D'$:

$$\psi_{C'D'} dz = 2 \frac{\omega + c}{\omega - c} \beta \sum_{\varphi} \sin \beta \left[\frac{\omega + c}{\omega - c} (y - l) - \frac{2pc}{\omega - c} + \varphi \right].$$

so ist ersichtlich ψdz für $A'E'$ und EE'' durch periodische Funktionen von $2l$ ausgedrückt und nach früherem wird durch diesen Ausdruck ψdz auch für alle späteren Zeiten dargestellt.

Nach der Verschiebung werden für alle Punkte oberhalb EA' , für welche also $y > x + q - m$ die Koordinaten

$$y_a = y - x + m,$$

$$y_b = y - l + x$$

und

$$E_a = E_b = 0.$$

Man erhält somit

$$2E = \int_a^b \psi dz$$

$$a = y - x + m$$

oder

$$E = \frac{\pi k}{l} \int_{y-x+m}^q \sum_{\varphi} \sin \frac{\pi k}{l} \left[(y-m) + \varphi \frac{l}{l} \right] dy$$

$$+ \frac{\omega + c}{\omega} \beta \int_q^0 \sum_{\varphi} \sin \beta \left(\frac{\omega + c}{\omega} y + \varphi \right) dy$$

$$+ \int_0^l \beta \sin \beta x \sum_{\varphi} \cos \beta \varphi \cdot dx + \beta \int_0^l \sum_{\varphi} \sin \beta (y - l + \varphi) dy$$

$$+ \frac{\pi k}{l} \int_l^{y-l+x} \sum_{\varphi} \sin \frac{\pi k}{l} \left[(y-l'-m) + \varphi \frac{l}{l} \right] dy,$$

woraus folgt

$$(IIc) \quad E = 2 \sin \frac{\pi k}{l} (x - m) \sum_{\varphi_1} \sin \frac{\pi k}{l} (y + \varphi_1),$$

wobei

$$\varphi_1 = \frac{l}{l} \varphi - m.$$

Man erhält also nach der Verschiebung wieder *stehende Wellen*, deren Wellenlängen bestimmt sind durch

$$l' = k \frac{l'}{2},$$

während für die anfänglich vorhandenen

$$l = k \frac{\lambda}{2}$$

war. Somit werden alle Wellenlängen durch die Verschiebung im Verhältnis l'/l geändert und es bleibt

$$\frac{l'}{\lambda'} = \frac{l}{\lambda} = \text{Konst.}$$

Wird statt der Länge l das Volumen des Würfels v eingeführt, so erhält man

$$\frac{\sqrt[3]{V_v}}{\lambda} = \text{Konst.}$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit (Ib) folgt aber das *Verschiebungsgesetz*:

$$\lambda' = \lambda \cdot \text{Konst.}$$

§ 3. Es liegt nahe, auch die Reflexion einer ebenen Welle, welche normal auf einen Spiegel auffällt, der mit konstanter Geschwindigkeit c in der Richtung seiner Normalen sich bewegt, in derselben Weise zu untersuchen. Fig. 4 gibt die geometrische Darstellung dieses Falles. Der Anfangszustand bis zur Zeit $t = 0$ ist wieder gegeben durch

$$\begin{aligned} E &= \cos \beta(y-x) - \cos \beta(y+x) \\ &= 2 \sin \beta x \sin \beta y, \end{aligned}$$

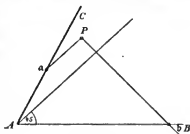


Fig. 4.

und man erhält

$$\begin{aligned} \psi_{AB} dz &= \beta \sin \beta x dx, \\ \psi_{AC} dz &= \frac{\omega + c}{\omega} \beta \sin \beta \frac{\omega + c}{\omega} y dy. \end{aligned}$$

Für alle Punkte, für welche $y > x$ ist, sind die Koordinaten von

$$\begin{aligned} a \quad & \begin{cases} y_a = \frac{\omega}{\omega - c} (y - x), \\ x_a = \frac{c}{\omega - c} (y - x), \end{cases} \\ b \quad & \begin{cases} y_b = 0, \\ x_b = x + y \end{cases} \end{aligned}$$

und

$$E_a = E_b = 0,$$

so daß

$$2 E = \int_a^b \psi dz$$

oder

$$E = \int_{(y-x) \frac{\omega}{\omega+c}}^0 \frac{\omega+c}{\omega} \beta \sin \beta \frac{\omega+c}{\omega} y dy + \int_0^{x+y} \beta \sin \beta x dx.$$

Man erhält so

$$E = \cos \beta \frac{\omega+c}{\omega-c} (y-x) - \cos \beta (y+x).$$

Zu der einfallenden Welle $-\cos \beta (y+x)$ tritt also hinzu eine reflektierte

$$\cos \beta \frac{\omega+c}{\omega-c} (y-x).$$

Ist λ die Länge der einfallenden, λ' die der reflektierten, so folgt

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\omega+c}{\omega-c},$$

wie es dem *Dopplerschen Prinzip* entspricht.

Würzburg, Physik. Inst., 26. März 1906.

(Eingegangen 28. März 1906.)

Nachschrift. Durch das Vorstehende (§ 2) wird auch die Bewegung einer gespannten Saite bestimmt, die eintritt, wenn einer der Befestigungspunkte z. B. durch Überschieben eines starren Rohres bewegt wird.

7. Trennungen des Radiums C vom Radium B;¹⁾ von F. v. Lerch.

Die Rutherfordsche Umwandlungstheorie²⁾ führt die Aktivität von Körpern, die mit Radium induziert sind, auf eine Reihe auseinander entstehender Körper zurück. Aus der Emanation bildet sich das schnell abklingende Radium A mit der Halbwertskonstante drei Minuten, aus diesem das keine ionisierenden Strahlen aussendende Radium B, das unter Bildung des strahlenden Radiums C abklingt. Die weiteren Umwandlungsprodukte werden unter dem Namen Restaktivitäten zusammengefaßt. Jede Substanz entsteht mit der Geschwindigkeit, mit der ihr Vorgänger zerfällt, und klingt gleichzeitig nach ihrem eigenen Zerfallsgesetz ab. Formuliert man die Theorie mathematisch, so erhält man eine Reihe Differentialgleichungen, die sich leicht integrieren lassen.³⁾ Das Resultat ist für verschiedene Fälle immer eine Summe von Exponentialfunktionen, wobei auch Glieder mit negativen Vorzeichen vorkommen können. Führt man die Rechnung für den Fall durch, daß aus einer inaktiven Substanz B eine strahlende Substanz C entsteht, so erhält man für die zur Zeit t vorhandene Menge der Substanz C den Ausdruck

$$J_t^C = \frac{J_0^B \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

wenn zur Zeit $t = 0$ nur die Menge J_0^B der inaktiven Substanz B vorhanden war, aus der sich das aktive C zu bilden anfängt.

1) Aus den Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu Wien 115. Abt. II a, Sitzung am 22. Febr. 1906. Vgl. die vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand, Akad. Anz. d. Wien. Ber. Nr. 25, 7. Dez. 1905.

2) E. Rutherford, Phil. Trans. Roy. Soc. of Lond. Ser. A. 204. p. 169—219. 1904; P. Curie u. J. Danne, Compt. rend. 138. p. 748. 1904.

3) J. Stark, Jahrbuch f. Rad. 1. Heft 1; P. Curie u. J. Danne, l. c. p. 683; E. Rutherford, l. c. An dieser Stelle finden sich die Formeln für verschiedene Expositionszeiten sehr anschaulich abgeleitet.

λ_1 und λ_2 bezeichnen die Wandlungskonstanten für B und C .

Der Ausdruck J_t^C steigt zuerst mit der Zeit an, erreicht ein Maximum, wenn

$$t = \frac{\ln \lambda_2 - \ln \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

ist, und wird nach längerer Zeit proportional $e^{-\lambda_1 t}$ abklingen, wenn $\lambda_1 < \lambda_2$ ist, bez. proportional $e^{-\lambda_2 t}$, wenn $\lambda_1 > \lambda_2$.

Hat z. B. das aktive C die größere Wandlungskonstante (also die kleinere Halbierungskonstante $HC = \ln 2/\lambda$ ist $\lambda_1 < \lambda_2$), so wird nach längerer Zeit die jeweilig vorhandene Menge proportional $e^{-\lambda_1 t}$ abklingen, also der Menge des vorhandenen Radiums B proportional sein. Man kann dies als einen Gleichgewichtszustand bezeichnen.

Hat man aus dem letzten Teil der Abklingungskurve das eine λ erhalten, so läßt sich aus dem Anstieg das andere λ berechnen. Welches λ der ersten bez. der zweiten Wandlung zuzuschreiben ist, läßt sich aus der Kurve nicht ersehen.

Ursprünglich wurde der ersten inaktiven Wandlung die kleinere Halbierungskonstante zugeteilt und der zweiten aktiven Wandlung die größere.

Da aber die Aktivität von induzierten Körpern, die kurze Zeit geglüht werden, schneller abklingt als die ungeglühten Körper¹⁾, mußte man annehmen, daß das Glühen das Abklingen der Aktivität beeinflußt. Dieser Schwierigkeit — nach allen anderen Erfahrungen haben die Geschwindigkeiten der radioaktiven Wandlungen den Temperaturkoeffizienten 0 — geht man aus dem Wege, wenn man, wie Bronson²⁾ vorgeschlagen hat, der inaktiven Substanz B die größere Halbierungskonstante zuschreibt und dem aktiven C die kleinere. Durch das Glühen wird das B mehr entfernt wie das C ; es bleibt ein Überschuß von C zurück, der nach seinem eigenen Gesetz schneller abklingt.

Für die Halbierungskonstanten gibt Bronson 26 und 19 Min. an, während bisher 28 und 21 Min. angenommen wurden.

1) P. Curie u. J. Danne, l. c.

2) L. Bronson, Am. Journ. of Sc. 20. Juli 1905. p. 60; Phil. Mag. Jan. 1906; vgl. auch H. W. Schmidt, Physik. Zeitschr. 15. Dez. 1905.

Die Trennungen von *B* und *C*, über die hier berichtet werden soll, bestätigen die Schlußfolgerungen von Bronson.

Untersucht wurden Induktionslösungen, die durch Kochen von induzierten Platinblechen mit starken Säurelösungen hergestellt waren. Induziert wurde mit einer wässrigen Lösung von 0,1 g sogenanntes 40000 Radium in einem Felde von ca. 300 Volt. Die Induktionslösungen wurden mindestens drei Viertelstunden nach der Herstellung stehen gelassen, um praktisch Radium *A* freie Lösungen zu erhalten.

Die Versuchsanordnung, mit welcher die Aktivität gemessen wurde, war im wesentlichen gleich der in einer früheren Arbeit benutzten. Es wurde die Geschwindigkeit beobachtet, mit der sich ein Quadrantenpaar eines Dolezalekschen Elektrometers auflud. Der konstant mit einem Harmskondensator verbundene Quadrant gab für eine Elektrizitätsmenge von 1 Volt \times 41 cm einen Ausschlag von ca. 130 Teilstrichen.

Ähnlich wie das Thorium *B* vom Thorium *A*¹⁾ kann auch das Radium *C* vom Radium *B* durch eingetauchte Metalle oder durch Elektrolyse getrennt werden. Eingetauchtes Cu oder Ni fällt nur das aktive Radium *C* aus, ebenso erhält man durch Elektrolyse mit geringer Stromdichte aktive kathodische Niederschläge, die mit der Halbierungskonstante 19,5 Min. abklingen (vgl. Fig. 1).

So wie beim Thorium ist auch hier der aktive Bestandteil der elektrochemisch edlere mit der kleineren Halbierungskonstante. Auch lassen sich ähnliche Gleichgewichtsversuche²⁾ anstellen, die die Entstehung des schneller abklingenden Radiums *C* aus dem Radium *B* zeigen.

Tauchen wir zu verschiedenen Zeiten in gleiche Teile (3 cm³) einer Vorratslösung Cu unter gleichen Umständen (10 Min. lang) ein, so wird die Anfangsaktivität des ausgefallenen Radiums *C* ein Maß der in Lösung vorhandenen Menge von *C* sein. Wäre das *C* allein in Lösung, so würde Cu, 19,5 Min. später eingetaucht, nur halb so aktiv werden, wie das zu Beginn des Versuches eingetauchte Cu. Inzwischen wäre aber auch die Aktivität von letzterem auf die Hälfte gesunken.

1) F. v. Lerch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Abt. IIa, März 1905.

2) F. v. Lerch, l. c.; Jahrb. f. Rad. 2. Heft 4.

Die Abklingungskurven der verschiedenen Cu-Proben müßten sich aneinander anschließen und in ihrem weiteren Verlaufe decken. Anders, wenn der aktive Bestandteil nachgeliefert wird, wie es hier der Fall ist. Die Anfangswerte der verschiedenen Kurven liegen innerhalb der Versuchsfehler auf

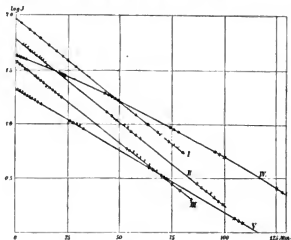


Fig. 1.

- I. Ni-Draht, 20 Min. in Induktions-HCl aktiviert.
- II. Cu-Bleeh, 30 Min. in Induktions-HCl aktiviert.
- III. Blanke Platinkathode ($2 \times 2,5$ cm) nach $\frac{3}{4}$ stündiger Elektrolyse mit 0,0008 Amp. von Induktions-HCl.
- IV. Zn 5 Min. in Induktions-HCl, $\frac{3}{4}$ Stunden nach Herstellung derselben. In der Lösung ist noch nicht B und C im Gleichgewicht.
- V. Zn 5 Min. in Induktions-HCl, $2\frac{1}{2}$ Stunden nach Herstellung derselben.

der Abklingungskurve für das Radium B. Wenn hier auch wegen der geringen Differenz der Halbierungskonstanten, 19,5 Min. und 26,7 Min., die Unterschiede nicht so groß sind wie beim Thorium — 10,6 Stunden und 1 Stunde —, so sieht man doch sehr deutlich, daß sich die verschiedenen Kurven nicht decken (vgl. Fig. 2).

Eingetauchtes Pb und Fe fallen aus saurer Induktionslösung Radium C und eine geringe Menge B aus, Pt bleibt inaktiv, Ag und Pd werden nur spurenweise aktiv. Die von Pb und Fe ausgefallte Aktivität klingt zuerst schneller ab und

geht allmählich in den Abfall für das B über — ähnlich wie die geglühten Bleche.¹⁾ Auch beim Glühen wird das B bis auf einen kleinen Rest verdampft und der Überschuß von C klingt zuerst nach seinem eigenen schnelleren Abfall ab. So be-

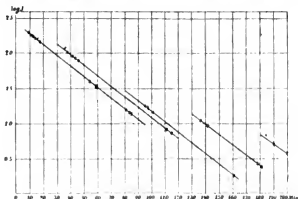


Fig. 2.

rechneten sich aus den verschiedenen aufeinander folgenden Teilen der beobachteten Kurven die Halbierungskonstanten:

für ein Pt-Blech, das 1 Min. im Gebläse geglüht war, 20,2, 21,5, 24,5, 26,25 Min.,

für ein Fe-Blech, das 26 Min. in Induktions-HCl getaucht war, 22, 23,5, 24,5 Min.,

für einen Pb-Draht, der 25 Min. in Induktions-HCl getaucht war, 24, 25,5, 26,7 Min.

Wie bei den Thoriuminduktionen²⁾ ist auch hier neben dem Potential Elektrode-Elektrolyt die Oberflächenbeschaffenheit von großer Wichtigkeit für die elektrolytischen Niederschläge. Cu fällt für sich allein nur C aus, platinisiertes Pt bleibt inaktiv; wird aber platinisiertes Pt mit Cu verbunden eingetaucht, so scheidet sich auch das B am platinisierten Pt mit ab. In zwei hintereinander geschalteten elektrolytischen Zellen — die Pt-Elektroden waren alle gleich groß, $2 \times 2\frac{1}{2}$ cm — hatte sich nach 18 Min. Elektrolyse mit 0,0095 A. einer salzsäuren Induktionslösung an der blanken Platinkathode fast

1) L. Bronson, l. c.

2) F. v. Lerch, Ann. d. Phys. 12. p. 745. 1903.

nur Radium *C*, an der platiniierten Platinkathode auch Radium *C* abgeschieden, wie das langsame Abklingen des Niederschlages zeigte. Die Platinanode blieb inaktiv. Starke anodische Aktivitäten erhielt man aber durch Bindung des Anions, so durch Verwendung von Ag bei Elektrolyse von Induktions-HCl, von Pb bei Induktions-H₂SO₄ und von Cu bei Elektrolyse von Induktions-KOH als Anodensubstanz. In neutraler Lösung wird eine Pt-Anode deutlich aktiv, stark in alkalischer Lösung. Nach $\frac{1}{4}$ stündiger Elektrolyse mit 0,3 A. einer stark alkalischen (NH₃) Lösung war nach Beendigung der Elektrolyse die blanke Platinkathode ca. 2,3 mal so aktiv, wie die blanke Platinanode. Da aber die Aktivität an der Kathode schneller abklang wie die der Anode, war die Anode nach 100 Min. ca. 1,7 mal so aktiv wie die Kathode.

Da die beiden Radiuminduktionen elektrochemisch edler sind wie der Wasserstoff, so gelingt es auch mit Spannungen, die unter der Zersetzungsspannung der HCl liegen, bei Verwendung von platiniierten Elektroden aktive kathodische Niederschläge zu erhalten. Eine Trennung von *B* und *C* durch verschiedene Spannungen konnte aber nicht erreicht werden. Bei 0,8 und 0,7 Volt Badspannung erhielt man an der Kathode Radium *B* und *C*, bei 0,6 Volt in einem Fall fast reines *C*, bei 0,5, 0,3 und 0,2 Volt wieder ein Gemisch beider.

Eine Trennung von *B* und *C* konnte auch auf anderem Wege durchgeführt werden. Metallsalze, einer Induktionslösung zugefügt und nach einer Weile gefällt, „reißen Aktivität mit sich“. Baryumnitrat, einer Induktions-HCl zugesetzt und nach einer Minute in der Wärme mit H₂SO₄ gefällt, reißt das Radium *B* mit sich; im Filtrat findet sich nach Eindampfen reines Radium *C* (vgl. Fig. 3, 1a das gefällte Baryum, erste Messung ca. $\frac{1}{4}$ Stunde nach der Fällung; 1b das eingedampfte Filtrat).

Wird CuSO₄ einer Induktions-HCl zugefügt und nach einer Minute in der Wärme mit KOH gefällt, so scheidet sich zugleich mit dem Kupfer etwas Radium *B* mit einem Überschuß von *C* ab (Fig. 3, 2a). Im Filtrat findet sich das restliche *B* (Fig. 3, 2b). Da sich die Aktivität der eingedampften KOH nicht bequem messen läßt, so wurde — auch um möglichst schnell zu arbeiten — das alkalische Filtrat elektrolysiert und

der Niederschlag an der plattinierten Platinkathode untersucht. Aus dem anfänglichen Anstieg seiner Aktivität konnte man auf die Anwesenheit von Radium B schließen. Die erste Messung geschah ca. $\frac{1}{4}$ Stunde nach der Fällung mit KOH.

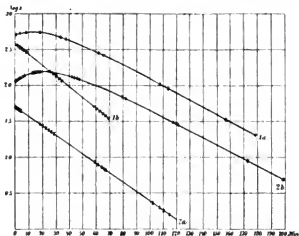


Fig. 3.

Während sich bei der Fällung von Baryum im Filtrat das Radium C findet, bleibt bei der Fällung von Cu das Radium B im Filtrat.

Blei, einer Induktions- HNO_3 zugesetzt und mit H_2SO_4 in der Wärme gefällt, läßt Radium C im Filtrat. Ähnliche Versuche, mit Zn, Ag, Fe angestellt, ergaben zwar sämtlich aktive Niederschläge, doch konnte eine Trennung von B und C nicht erreicht werden.

Aus 15 Abklingungskurven für das Radium C, denen verschiedene Wertigkeit beigelegt wurde, ergab sich als Mittelwert für die Halbierungskonstante 19,5 Min. Die Werte, aus denen das Mittel genommen wurde, lagen zwischen den Grenzen 19,24 und 19,95 Min. Kurven, bei denen eine Zunahme der Halbierungskonstante im letzten Teil beobachtet wurde, sind nicht in die Rechnung aufgenommen.

Um die andere Halbierungskonstante zu erhalten, wurden mehrere Abklingungskurven ca. eine Stunde lang induzierter Bleche aufgenommen; die erste Messung 3—4 Stunden nach

dem Entfernen vom Radiumpräparat. Als Mittelwert von 12 Kurven, deren Halbwertskonstanten innerhalb 27 und 28 lagen, ergab sich 27,4 Min. als Halbwertskonstante für die Zeit $4^{3/4}$ Stunden nach dem Entfernen vom Präparat, also ca. $4^{1/4}$ Stunden nach Erreichen des Maximums.

Um sich ein Bild zu machen, wie schnell die Abklingkurven in eine einfache e -Funktion übergehen ($e^{-\lambda_2 t}$ gegenüber $e^{-\lambda_1 t}$ zu vernachlässigen ist), kann man folgende einfache Rechnung ausführen: Klingt eine Substanz nach einer einfachen e -Funktion ab $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$, so besitzt sie die Halbwertskonstante

$$(I) \quad HC = \frac{\ln 2}{\lambda} = - \frac{J \ln 2}{dJ/dt}.$$

Allgemein ist die jeweilig vorhandene Menge Radium C durch die Differenz zweier e -Funktionen gegeben, wenn man vom Radium A absieht, was bei den hier vorliegenden Versuchen sicher erlaubt ist.

Rechnen wir die Zeit vom Erreichen des Maximums an, also $t = 0$, $dJ/dt = 0$, so erhalten wir:

$$(II) \quad J_C = a \left(e^{-\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t} \right).$$

Ordnen wir einem Kurvendifferential eine Halbwertskonstante zu, so erhalten wir aus (I) und (II)

$$(III) \quad HC = \frac{\ln 2 (\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_1 \lambda_2 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})}.$$

Die HC_2 beträgt nach direkten Messungen des abgetrennten Radiums C 19,5 Min. Die HC_1 für das Radium B ist so zu wählen, daß wir ca. $4^{1/4}$ Stunden nach Erreichen des Maximums die Halbwertskonstante 27,4 Min. erhalten. $HC = 26,7$ Min.

Zeit in Stunden	Halbwerts- konstante in Minuten	Zeit in Stunden	Halbwerts- konstante in Minuten
0	∞	$3^{1/2}$	27,81
0,5	48,31	4	27,50
1	35,97	$4^{1/2}$	27,28
$1^{1/2}$	31,96	5	27,13
2	30,03	6	26,93
$2^{1/2}$	28,96	10	26,72
3	28,26	∞	26,7

Wegen der geringen Verschiedenheit der beiden Halbierungskonstanten nähert sich das HC der Gleichung (III) nur langsam dem Werte $\ln 2/\lambda_1 = HC_1$. Nach ca. $3\frac{1}{2}$ Stunden beträgt sie in Übereinstimmung mit den Curieschen Angaben 28 Min.

Zum Schluß soll noch in zwei Fällen die Übereinstimmung von beobachteter und berechneter Kurve gezeigt werden.

Das aus einer Induktionslösung gefällte Baryum.

(Vgl. Fig. 3, 1a.)

Zeit in Minuten	Aktivität		Zeit in Minuten	Aktivität	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	501	515	65,7	253	256
3,5	522	528	107,5	108	107
8,2	543	533	113,8	95	94
18	520	513	155,7	85,4	85,1
33,7	440	435	170,2	24,8	24,8
37,1	418	415	178,5	20,2	20,2
61,8	279	275			

Die Aktivität des Filtrates nach der Fällung des Cu.

(Vgl. Fig. 3, 2b.)

Zeit in Minuten	Aktivität		Zeit in Minuten	Aktivität	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	362	359	27,5	488	478
1,5	380	383	29	466	473
2	392	389	42,5	418	414
3	401	402	44,8	399	403
4,5	410	419	47	387	391
5,5	430	430	49	380	380
9,25	456	456	80	223	224
13,5	475	480	82	214	215
15	482	484	118	100	101,0
16,5	494	488	120	95	96,6
17,5	496	489	172,5	28,5	28,5
19	490	490	198,2	15,2	15,27
26	482	481			

Zusammenfassung der Resultate.

Das elektrochemisch edlere Radium *C* besitzt die kleinere Halbierungskonstante und läßt sich durch Cu und Ni sowie durch Elektrolyse mit geringer Stromdichte an einer blanken Pt-Kathode vom Radium *B* trennen (Analogie mit den Thorium-induktionen).

Das Entstehen des schneller abklingenden *C* aus dem *B* läßt sich durch direkte Abtrennungen zeigen. Auch mit Spannungen, die unterhalb der Zersetzungsspannung der HCl liegen, erhält man aktive kathodische Niederschläge.

Die Anode bleibt bei Verwendung salzsaurer Induktionslösung inaktiv. Wird das Anion gebunden, erhält man auch aktive anodische Niederschläge. In neutraler Lösung wird die Anode schwach, in alkalischer stark aktiv.

Fügt man zu einer Induktions-HCl Baryumnitrat und fällt das Ba mit H_2SO_4 , so findet sich im Filtrat das Radium *C*, während das Radium *B* vom Baryum mitgerissen wird.

Kupfer, mit Kalilauge gefällt, reißt das Radium *C* mit einem Teil des *B* mit, das restliche Radium *B* findet sich im Filtrat.

Als Konstante wurden gefunden für das

$$\text{Radium } B: H C_1 = 26,7 \text{ Min.}, \quad \lambda_1 = 4,327 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{sec}},$$

$$\text{Radium } C: H C_2 = 19,5 \text{ Min.}, \quad \lambda_2 = 5,924 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{sec}}.$$

Wien, II. physik. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 26. März 1906.)

**8. Zur Theorie des Hertz'schen Erregers
und über Strahlungsmessungen an Resonatoren;
von Clemens Schaefer und Max Laugwitz.**

Vor kurzem hat in diesen Annalen Hr. M. Paetzold¹⁾ Versuche über Strahlungsmessungen an Resonatoren veröffentlicht, die nach seiner Meinung mit früheren von Garbasso, Aschkinass und Schaefer²⁾ im Widerspruch stehen. Der Autor versucht dies — wenn wir ihn richtig verstanden haben — dadurch zu erklären, daß er behauptet, die genannten Physiker ständen, im Widerspruch „zu den jetzt allgemein anerkannten theoretischen Annahmen“ (p. 127), auf dem Standpunkte, daß der Hertz'sche Erreger *keine* definierte Eigenschwingung besitze, sondern ein *kontinuierliches Spektrum* aussende.

Da in dem Falle, daß Hr. Paetzold mit seiner Kritik im Rechte wäre, die Resultate der bisherigen Arbeiten, sowie einer von dem einen von uns (Laugwitz) ausgeführten Untersuchung³⁾ nicht mehr als genügend gestützt betrachtet werden könnten, so nehmen wir Veranlassung, unsere gegenteilige Ansicht zu begründen.

Es handelt sich also zunächst nur darum, festzustellen, welche Anschauung über die Emission eines Hertz'schen Erregers in den zitierten drei Arbeiten enthalten ist.

Die Streitfrage, ob ein Oszillator für elektrische Wellen eine definierte Eigenschwingung oder deren unendlich viele besitzt, ist bekanntlich zuerst aufgeworfen worden durch die Versuche von Sarasin und de la Rive⁴⁾, welche fanden, daß

1) M. Paetzold, Ann. d. Phys. 19. p. 116—137. 1906; auch als Leipziger Inauguraldissertation 1905.

2) A. Garbasso u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 53. p. 534. 1894; E. Aschkinass u. Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 489. 1901; Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 16. p. 106; 1905.

3) Noch nicht veröffentlicht.

4) E. Sarasin u. de la Rive, Archiv. d. scienc. phys. et natur. 23. p. 113. 1890; 29. p. 358. 1893.

innerhalb ziemlich weiter Grenzen die Wellenlänge gar nicht vom *Erreger*, sondern nur vom Empfänger abhängt. Sie erklärten dies durch die Annahme, daß zwar der *Empfänger* eine ausgesprochene Eigenschwingung besitzt, *nicht* jedoch der *Erreger*, der nach ihnen vielmehr ein kontinuierliches Spektrum aussenden soll. Gegen diese Erklärung wandte sich zuerst H. Poincaré¹⁾, dann auch Hertz²⁾ und andere. Der Inhalt ihrer Beanstandungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß bei den Sarasin-de la Riveschen Versuchen der *Erreger stark*, der *Empfänger schwach* gedämpft gewesen sei, und daß dieser Unterschied der Dämpfung zwischen Erreger und Empfänger alle von Sarasin und de la Rive beobachteten Erscheinungen erkläre.³⁾ Die Richtigkeit dieser letzteren Anschauung wurde nachher durch die Messungen von V. Bjerknes⁴⁾ bestätigt.

Eine gedämpfte Schwingung besitzt die Form

$$e^{-kt} \sin(nt + \varphi),$$

wo n die Frequenz, k die Dämpfungs- und φ die Phasenkonstante bedeutet. Nun besteht aber, für $k \neq 0$, die Beziehung:⁵⁾

$$(1) \quad e^{-kt} \sin(nt + \varphi) = \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin[(n+z)t + \varphi] dz}{k^2 + z^2},$$

d. h. eine gedämpfte Schwingung kann aufgefaßt werden als eine *Superposition* von unendlich vielen ungedämpften, deren Schwingungszahlen sich in stetiger Aufeinanderfolge der Hauptschwingungszahl n zu beiden Seiten anschließen, wobei die Amplituden von dieser Grundschiwingung ab nach beiden Seiten hin abnehmen.

Die Aussage also, ein Hertzscher Erreger sende eine gedämpfte Schwingung aus, ist vollkommen identisch mit der anderen, daß er ein kontinuierliches Spektrum von ganz bestimmter, durch die Dämpfung festgelegter Energieverteilung emittiere.

1) H. Poincaré, *Electricité et optique*, 2. p. 250. 1891.

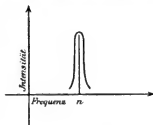
2) H. Herz, *Gesammelte Werke*. 2. p. 18.

3) Vgl. z. B. die Darstellung in H. Poincarés Buche: *La théorie de Maxwell et les oscillations hertiennes*; Paris 1904; p. 55.

4) V. Bjerknes, *Wied. Ann.* 44. p. 92. 1891.

5) Vgl. z. B. E. Lommel, *Wied. Ann.* 25. p. 650. 1885.

von Geitler faßt in seinem Buche „Elektromagnetische Schwingungen und Wellen“ das Resultat der Diskussion über diese Streitfrage in folgenden Worten zusammen¹⁾: „Optisch gesprochen sendet also ein gewöhnlicher Hertzscher Erreger ein Spektrum aus, das nur aus einer einzigen Linie besteht, *die aber infolge der Dämpfung nicht vollkommen scharf, sondern mehr oder weniger verbreitert ist.*“ Die „Helligkeitskurve“ dieser verbreiterten Linie hat nach von Geitler etwa die in der Figur angegebene Gestalt.



Die hier wiedergegebene Anschauung unterscheidet sich dadurch von der Sarasin-de la Riveschen, daß in ihr betont wird, daß dem kontinuierlichen Spektrum eine ganz bestimmte, von der Dämpfung abhängige Energieverteilung zukommt.

Sie ist allgemein als die richtige angenommen²⁾; diese Anschauung ist auch die in den Arbeiten von Garbasso, Aschkinass und Schaefer vertretene. Zum Beweise zitieren wir folgende Belegstelle: Die Herren Garbasso und Aschkinass³⁾ bemerken in einer Besprechung der beiden Anschauungen über diesen Punkt: „Streng genommen sind diese beiden scheinbar so verschiedenen Anschauungen indessen völlig identisch. Läßt sich doch eine gedämpfte Schwingung stets als Integral über eine ungedämpfte darstellen.“ Namentlich aus diesem letzteren Satze geht mit Deutlichkeit hervor, daß die Verfasser den oben gekennzeichneten Standpunkt teilen, d. h. dem kontinuierlichen Spektrum eine durch die Dämpfung bestimmte Energieverteilung zuerkennen. Darin liegt eben der Unterschied und der Fortschritt dieser Anschauung gegen Sarasin und de la Rive, und gleichzeitig die Brücke zu den Poincaré-Bjerknesschen Anschauungen. Nach dieser Darstellung ist es selbstverständlich, daß es zwischen der Gar-

1) J. v. Geitler l. c. p. 129 ff. Braunschweig 1905.

2) Vgl. z. B. H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, p. 301 ff. P. Drude, Physik des Äthers; p. 430.

3) A. Garbasso u. E. Aschkinass, l. c. p. 535. 1894.

bassoschen und der Poincaré-Bjerknesschen Anschauung kein *experimentum crucis* gibt und keins geben kann.

Von diesem Standpunkt scheint allerdings derjenige verschieden zu sein, den Garbasso selbst in seiner ersten Arbeit vertreten hat.¹⁾ Dort scheint er noch den ursprünglichen Sarasin-de la Riveschen zu vertreten im Gegensatz zum Poincaréschen; denn er sagt: „Si je ne me trompe, l'expérience peut décider entre les deux interprétations.“ Vielleicht hat Herr Paetzold übersehen, daß in den späteren Arbeiten nicht mehr der alte Sarasin-de la Rivesche Standpunkt vertreten ist, so daß seine Kritik sich danu in Wirklichkeit gegen *diesen*, nicht gegen die Arbeiten von Aschkinass und Schaefer richten würde. Wie dem nun auch sei, in beiden Fällen berührt die Kritik des Hrn. Paetzold die genannten Arbeiten offenbar nicht; denn im ersten Falle wäre sie unrichtig, im zweiten nur infolge eines Mißverständnisses gegen diese Untersuchungen gerichtet. Überhaupt sind diese *gänzlich unabhängig* von irgend einer Theorie über den Hertz'schen Erreger. Denn bei diesen Autoren waren Erreger und Empfänger aufeinander *abgestimmt*, und für diesen Fall ergeben alle Theorien dasselbe Resultat: der Empfänger führt dann eine Schwingung aus, die mit der des Erregers übereinstimmt. Aus dieser Darlegung ergibt sich ferner, daß zwei von Hrn. Paetzold auf p. 129 und 130 beschriebene Versuche sich insofern für uns erledigen, als sie mit der ganzen Sache nichts zu tun haben. Überhaupt *widersprechen* die Versuche des Hrn. Paetzold den älteren *keineswegs*; sie sind nur zum Teil in anderer Weise ausgeführt. Wo Hr. Paetzold die Versuchsanordnungen von Aschkinass und Schaefer adoptiert, erhält er genau dieselben Resultate, wie diese Autoren. Diese Versuchsanordnung bestand in folgendem: 1. Die Strahlen elektrischer Kraft waren durch einen Hohlspiegel oder eine Linse parallel gemacht; 2. im Brennpunkte eines zweiten Hohlspiegels oder einer andern Linse befindet sich der Meßresonator; 3. die Strahlen waren durch Einschalten eines Hertz'schen Gitters linear polarisiert; 4. das Strahlenbündel war durch ein Metalldiaphragma begrenzt, hinter dem das Resonatorgitter

1) A. Garbasso, Journ. d. Phys. 2. p. 259. 1893.

eingeschaltet wurde. Diese Anordnung stellt das genaue Analogon zu Absorptions- oder Durchlässigkeitsmessungen in der Optik dar.

Ein anderer Teil der Paetzold'schen Versuche, und zwar gerade diejenigen, die seinen Zweifel an der Richtigkeit der Aschkinass-Schaefer'schen hervorgerufen haben (p. 127) *ist indessen mit völlig anderer Anordnung gemacht worden.* Bei diesen Versuchen sind die Strahlen *nicht* parallel gemacht, vielmehr sind Erreger und Empfänger einfach einander gegenübergestellt und zwischen ihnen sind Resonatoren Gitter von beträchtlichen Dimensionen eingeschaltet. „Die Versuche hatten ein durchaus überraschendes Resultat, insofern der Verlauf der Kurven durchaus den Erwartungen widersprach. Hatte man angenommen, daß die Erregung des Meßresonators bei Übereinstimmung der Eigenwellenlänge des Resonatorensystems mit der auffallenden Wellenlänge ein Minimum sein werde, so zeigte der Versuch im Gegenteil eine Stärke der Erregung an, welche zwischen dem Minimum und dem Maximum lag, das oft sogar größer war als wenn das Resonatorensystem nicht eingeschaltet war“ (p. 126).¹⁾

Daß diese Versuche andere Resultate geben, als diejenigen von Aschkinass und Schaefer, ist nicht auffallend, wenn man die *völlig andere* Anordnung bedenkt. Herr Paetzold erklärt denn auch diese Versuche ganz richtig in folgender Weise: „Eine Verstärkung der Erregerwirkung konnte man sich nur dadurch erklären, daß man eine im Meßresonator wirksame Strahlung der Elemente des Gitters annahm. Dann konnte, während bei freier Strahlung nur die unmittelbar am Meßresonator vorbeiführende Welle zur Geltung kam, nach Einschaltung des Resonatorensystems durch Vermittelung der seitlich aufgestellten Resonatoren ein bedeutend größerer Teil der Strahlung des Erregers auf den Meßresonator einwirken.“

Gegen diese Erklärung ist nicht das mindeste einzuwenden, aber Hr. Paetzold ist einem Mißverständnis zum Opfer gefallen, indem er weiter fortfährt: „Gegen diese Erklärung sprechen nun allerdings Versuche, welche von Garbasso und

1) Bei nicht parallelem Strahlengange hat auch der eine von uns (Laugwitz) diese Erscheinung beobachtet.

später von Aschkinass und Schaefer in ähnlicher Weise ausgeführt und als Absorptionsmessungen ausdrücklich angesprochen worden waren.“ Ebenso an einer anderen Stelle: „Gerade die letztgenannte Wirkung (nämlich die Vergrößerung der Intensität nach Einschalten der Resonatoren-gitter) mußte dem Gedanken naheliegen, daß man es bei diesen Versuchen gar nicht, wie bisher angenommen wurde, mit Absorptionserscheinungen zu tun hatte.“

Dazu ist folgendes zu bemerken: Es ist gar nicht richtig, daß Aschkinass und Schaefer ihre Messungen schlechtweg als *Absorptionsmessungen* bezeichnet hätten. Vielmehr hat Hr. Paetzold offenbar wieder übersehen, daß diese Autoren mehrfach ausdrücklich sagen¹⁾, daß es sich nicht sowohl um eine Absorption, d. h. Verwandlungen elektromagnetischer Energie in Wärme, sondern um eine *Reflexion* handle. Der Kürze halber wird zwar in diesen Arbeiten auch von „Absorption“ gesprochen, jedoch erst, nachdem dargelegt worden ist, daß die Intensitätsverminderung, die nach Einschaltung der Resonatoren-gitter beobachtet wird, in Wirklichkeit durch Reflexion am Gitter hervorgerufen ist.

Die *Reflexion* ist aber aufzufassen als ein *Emissionsvorgang*. Ein Teil der Erregerenergie wird dazu benutzt, die Resonatoren des Gitters zu Schwingungen anzuregen; das Gitter strahlt nun nach vorn (nach dem Erreger hin) und nach hinten (nach dem Meßresonator hin). Da aber, wie Hr. Paetzold richtig hervorhebt, zwischen der erregenden und der erregten Schwingung eine Phasendifferenz besteht, so vernichten sich der Rest der Energie des Erregers und die nach hinten zu erfolgende Resonatorenstrahlung zum Teil; die am Meßresonator gemessene Resultante bezeichnet man kurz als „durchgelassene“ Strahlung. Die nach vorn gestrahlte Energie ist diejenige, die man kurz als „reflektierte“ Strahlung bezeichnet. Addiert man die „reflektierte“ und die „durchgelassene“ Energie, so erhält man, abgesehen von dem geringen, in Joulesche Wärme verwandelten Betrage, die „auffallende“ Energie; d. h. die reflektierte und durchgelassene Strahlung sind zueinander *komplementär*. Deshalb

1) E. Aschkinass u. Cl. Schaefer, l. c. p. 491; Cl. Schaefer, l. c. p. 106.

kann man eben mit der Aschkinass-Schaefer'schen Anordnung ganz einwandfrei die *selektive Reflexion* eines Gitters bestimmen, indem man die „Durchlässigkeit“ oder auch die „Absorption“ (d. h. die Differenz zwischen auffallender und durchgehender Energie) mißt.

Es beruht deshalb auf einem Mißverständnis, wenn Hr. Paetzold meint, die Tatsache, daß die Resonatoren gitter nach hinten *strahlen*, stände im Widerspruch mit der bisherigen Erklärung der in Rede stehenden Versuche als „Absorptions“- oder besser „Reflexionsmessungen“. Im Gegenteil wäre *ohne Existenz einer Strahlung der Resonatoren eine selektive Reflexion gar nicht denkbar*. Für den Fall eines einzelnen Resonators ist die Theorie streng durchgeführt von M. Planck¹⁾; dort wird man die Richtigkeit des hier Gesagten bestätigt finden.

Es bleibt schließlich noch ein Versuch zu besprechen, aus dem Hr. Paetzold schließt (p. 135), daß das Einschließen eines Gitters in den Strahlengang *überhaupt keine Schwächung der Intensität* verursacht. Er fährt dann so fort: „Wenn nun aber zu der *fast*²⁾ ungeschwächten Strahlung des Erregers noch die, wie oben gefunden wurde, ebenfalls starke Strahlung des Gitters hinzutritt, und trotzdem keine Vergrößerung, sondern eher eine Verkleinerung der Ausschläge hemerkbar wird, so etc.“ Leider ist hier aus dem Texte die Versuchsanordnung nicht klar ersichtlich. Dürfte man annehmen, daß Hr. Paetzold hier mit einer für „Absorptionsmessungen“ geeigneten Anordnung, z. B. der oben skizzierten von Aschkinass und Schaefer, gearbeitet hat, so würde dieser Satz einen *Widerspruch gegen das Energieprinzip* enthalten. Denn woher sollte die Strahlungsenergie der Resonatoren geliefert werden, wenn nicht von der Erregerenergie? Die Aussage also, daß die Erregerenergie durch Einschalten des Resonatoren gitters nicht geschwächt werde, würde unter der obigen Voraussetzung unvereinbar mit der anderen sein, daß die Resonatoren gitter eine starke Strahlung aussenden.

1) M. Planck, Wied. Ann. 57. p. 1. 1896.

2) Wieso hier „fast“ ungeschwächt? Im vorhergehenden Satze steht doch, daß eine Schwächung *überhaupt* nicht festgestellt werden konnte!

Diesem Widerspruch kann man nur durch die Annahme entgehen, daß Hr. Paetzold hier immer an *nicht* parallele Strahlen denkt, so daß die durch das Gitter eintretende Schwächung der „direkten“ Strahlung kompensiert werden könnte durch die Eigenstrahlung der *seitlich* aufgestellten Resonatoren des Gitters. Das Paetzoldsche Resultat steht aber dann in *gar keiner* Beziehung zu den von Garbasso, Aschkinass und Schaefer erhaltenen, und es kann keinerlei Einwand gegen die letzteren aus ihm hergeleitet werden.

Fassen wir also zusammen, so ergibt sich folgendes Resultat: Die Versuche des Hrn. Paetzold stehen durchaus nicht im Widerspruch zu den älteren; der behauptete Gegensatz beruht lediglich auf einem Mißverständnis.

Es sei uns noch gestattet, auf einen Punkt der Paetzold-schen Arbeit einzugehen, da derselbe in der zitierten Abhandlung des einen von uns¹⁾ nur flüchtig berührt ist. Auf p. 124 beschreibt Hr. Paetzold Versuche, um die Strahlung von „Sekundärerregern“ zu messen. Unter einem solchen ist ein stabförmiger Resonator zu verstehen, der von einem Hertz-schen Erreger in Schwingungen versetzt wird. Es wird also hier die Strahlung eines „Gitters“ untersucht, das nur aus *einem einzigen* Resonator besteht. In diesem Falle erhält Hr. Paetzold scharf ausgeprägte Resonanzkurven. „Aber schon, wenn man auch nur einen genau gleichen Resonator dem ersten bis auf ca. 1 cm näherte, verloren die Kurven ihre charakteristische Gestalt. Es zeigte sich, daß die Versuche nicht genau genug waren, um die nach M. Wien und Drude zu erwartenden zwei nahe aneinander liegenden Maxima aufzuweisen“ (p. 124 und 125).

Es läßt sich indessen leicht zeigen, daß in diesem Falle gar nicht *zwei* Maxima auftreten können; Hr. Paetzold beschuldigt *hier* seine Versuche mit Unrecht der Ungenauigkeit.

Bezeichnet nämlich ω_1 den Widerstand, L_{11} den Koeffizienten der Selbstinduktion, L_{12} den der wechselseitigen Induktion, C_1 die Kapazität der beiden vollkommen identischen Resonatoren, i_1 und i_2 deren Stromstärken, so bestehen die Differentialgleichungen:

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 16. p. 109 ff. 1905.

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{d^2 i_2}{dt^2} + \frac{\omega_1}{L_{11}} \frac{di_1}{dt} + \frac{i_1}{L_{11} C_1} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_2}{dt^2}, \\ \frac{d^2 i_2}{dt^2} + \frac{\omega_1}{L_{11}} \frac{di_2}{dt} + \frac{i_2}{L_{11} C_1} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_1}{dt^2}. \end{cases}$$

Dabei ist jedoch vorausgesetzt, daß der eine Resonator (z. B. i_1) der erregende, der zweite (i_2) der erregte ist; infolgedessen besteht hier von vornherein eine Asymmetrie, so daß man nicht $i_1 = i_2$ setzen darf. Das allgemeine Integral läßt sich in der Form schreiben:

$$(3) \quad \begin{cases} i_1 = e^{-\alpha_1 t} A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_1} + \delta_1 \right) + e^{-\alpha_2 t} B \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_2} + \delta_2 \right), \\ i_2 = e^{-\alpha_1 t} A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_1} + \delta_1 \right) - e^{-\alpha_2 t} B \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_2} + \delta_2 \right), \end{cases}$$

wo A, B, δ_1, δ_2 Integrationskonstanten sind, und

$$(4) \quad \begin{cases} T_1 = 2\pi \sqrt{(L_{11} + L_{12}) C_1}, \\ T_2 = 2\pi \sqrt{(L_{11} - L_{12}) C_1}, \\ \alpha_1 = \frac{\omega_1}{2(L_{11} + L_{12})}, \\ \alpha_2 = \frac{\omega_1}{2(L_{11} - L_{12})}. \end{cases}$$

Die Gleichungen (3) zeigen, wie bekannt, daß die beiden Resonatoren eine Schwingungsform besitzen, die durch Superposition der gedämpften Schwingungen mit den Perioden T_1 und T_2 entstanden ist.

Indessen liegt die Sache hier ganz anders. Nicht der eine Resonator (i_1) regt den anderen (i_2) an, sondern beide werden von einem weit entfernt liegenden Erreger in Schwingungen versetzt. Es lauten die Differentialgleichungen für diesen Fall, wenn v die Frequenz der Erregerschwingung bedeutet:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{\omega_1}{L_{11}} \frac{di_1}{dt} + \frac{i_1}{L_{11} C_1} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_2}{dt^2} + A e^{v i t}, \\ \frac{d^2 i_2}{dt^2} + \frac{\omega_1}{L_{11}} \frac{di_2}{dt} + \frac{i_2}{L_{11} C_1} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_1}{dt^2} + A e^{v i t}. \end{cases}$$

Hier ist nun a priori klar, daß $i_1 = i_2$ sein muß, da eine *Asymmetrie irgendwelcher Art hier gar nicht vorhanden ist*. Man kann deshalb in den Gleichungen (5) von vornherein $i_1 = i_2 = J$ setzen, und erhält dann:

$$(6) \quad \frac{d^2 J}{dt^2} \left(1 + \frac{L_{12}}{L_{11}} \right) + \frac{\omega_1}{L_{11}} \frac{dJ}{dt} + \frac{J}{L_{11} C} = A e^{v i t},$$

deren Integral die Form hat:

$$(7) \quad J = i_1 = i_2 = \frac{A e^{i(\nu t - \psi)}}{\sqrt{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \frac{\omega_1^2 \nu^2}{(L_{11} + L_{12})^2}}},$$

wo

$$(8) \quad \nu_0^2 = \frac{1}{(L_{11} + L_{12}) C_1}, \quad \tan \psi = \frac{L_{11} + L_{12}}{\nu_0^2 - \nu^2};$$

spaltet man den imaginären Teil ab, so wird

$$(9) \quad i_1 = i_2 = \frac{A \cos(\nu t - \psi)}{\sqrt{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \frac{\omega_1^2 \nu^2}{(L_{11} + L_{12})^2}}}.$$

Maximales Mitschwingen tritt nur für *eine* Periode auf, die sich für kleines ω_1 gleich $\nu_0/2\pi$ ergibt; die Resonanzkurve hat dementsprechend nur *ein Maximum*, im Einklang mit sämtlichen Versuchen, und den Betrachtungen, die der eine von uns bereits früher angestellt hat.¹⁾

Breslau, Physik. Inst. d. Univ., im März 1906.

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen ist eine Erwiderung von Hrn. Aschkinass erschienen, in der zum Teil mit den obigen identische Ausführungen enthalten sind. Die Absendung unseres Manuskriptes wurde durch eine Korrespondenz mit Hrn. Prof. Wiener verzögert.

(Eingegangen 2. April 1906.)

9. *Zur Thermodynamik der Interferenzerscheinungen; von M. Laue.*

Einleitung.

Bisher hat die Thermodynamik der Strahlung die Interferenzerscheinungen nicht in den Kreis ihrer Betrachtungen aufgenommen; sie setzt vielmehr stets voraus, daß alle Energiegrößen, wie die Intensität eines Strahlenbündels, die Helligkeit einer beleuchteten Fläche etc., sich additiv aus den entsprechenden Energiegrößen aller zusammentreffenden Strahlenbündel zusammensetzen. Der Begriff der Kohärenz ist ihr ganz fremd; sie charakterisiert ein Strahlenbündel allein durch seine Intensität und durch die geometrischen Bestimmungsstücke, z. B. durch seine Brennfläche, seinen körperlichen Öffnungswinkel und seine Neigung gegen die Normale der Brennfläche. Sie kann auch nicht anders verfahren; denn die Beantwortung der Frage, ob zu einem gegebenen Strahlenbündel ein kohärentes existiert, erforderte im allgemeinen die Untersuchung der ganzen im Weltall vorhandenen Strahlung — und dies ist eine prinzipiell unlösbare Aufgabe, weil sie sich auch mit den idealen Mitteln, welche die Theorie stets voraussetzen darf, niemals zum Abschluß bringen läßt. Andererseits ist es leicht einzusehen, daß es auch für die Thermodynamik nicht gleichwertig ist, ob zusammentreffende Strahlen kohärent sind oder nicht. Hier liegt eine Lücke der Theorie, zu deren Ausfüllung die folgende Untersuchung einen Beitrag liefern soll.

Aus der großen Mannigfaltigkeit möglicher Interferenzerscheinungen greifen wir dazu diejenigen heraus, bei welchen sich zwei kohärente Strahlenbündel durch Interferenz zu zwei anderen zusammensetzen. Das Michelsonsche Interferometer ist unter den bisher ausgeführten Versuchsanordnungen der Repräsentant für diesen Fall; der ihm zugrunde liegende Gedanke wird uns im folgenden die größten Dienste leisten. Diese Interferenzerscheinungen sind deswegen der Theorie am

leichtesten zugänglich, weil man bei ihnen die von Hrn. Planck¹⁾ abgeleitete Formel für die Entropie eines Strahlenbündels anwenden kann, während sonst vielfach — z. B. bei dem Fresnelschen Spiegelversuch, bei welchem die Beugung eine wesentliche Rolle spielt —, der Begriff des Strahlenbündels und damit jene Formel versagt.

Zu den Grundlagen der Thermodynamik gehörte bisher außer dem Prinzip von der Zunahme der Entropie der ausnahmslos angewandte, aber als selbstverständlich betrachtete und deshalb nie besonders hervorgehobene Satz, daß die Entropie eines Systems sich additiv aus der Entropie seiner Teile zusammensetzt; das Additionstheorem der Entropie, wie wir ihn nennen wollen. Das Ziel unserer Untersuchung ist, an den erwähnten Interferenzerscheinungen zu zeigen, daß er sich nicht mit dem Entropieprinzip verträgt. Wir setzen zu diesem Zweck zunächst das Additionstheorem voraus und beweisen in den beiden ersten Abschnitten, daß dann die Entropie unter Umständen abnimmt. Es ist bemerkenswert, daß die Entscheidung der Frage, welcher der beiden Sätze aufzugeben ist, nicht aus dem Axiom der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art, dem üblichen Ausgangspunkt für den Beweis des zweiten Hauptsatzes, hergeleitet werden kann, wie im dritten Abschnitt gezeigt wird. Vielmehr muß man dazu auf den Boltzmannschen Gedanken des Zusammenhanges zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit eingehen.

§ 1. Die Entropie eines Systems von zwei Strahlenbündeln.

Die Energie eines monochromatischen, polarisierten Strahlenbündels im Vakuum von der Intensität \mathfrak{R} , der Schwingungszahl ν und dem (kleinen) körperlichen Öffnungswinkel ω , welches seine Brennfläche f unter dem Einfallswinkel ϑ während der Zeit t erleuchtet, ist

$$(1) \quad t f \omega \cos \vartheta \mathfrak{R} d\nu.$$

Seine Entropie ist nach der erwähnten Planckschen Formel

$$t f \cdot \omega \cdot \cos \vartheta \cdot \frac{k \nu^3}{c^3} \left[\left(1 + \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h \nu^3} \right) \log \left(1 + \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h \nu^3} \right) - \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h \nu^3} \log \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h \nu^3} \right] d\nu;$$

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 6. p. 818—831. 1901.

hier ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, k und h sind die Konstanten des Energieverteilungsgesetzes. Wir betrachten nun ein System von zwei Strahlenbündeln, die sich allein durch ihre Intensitäten \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 unterscheiden, und fragen: Wie hängt seine Entropie bei konstanter Energie von \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 ab, wenn wir das Additionstheorem als gültig ansehen?

Da nach (1) die Konstanz der Energie die Unveränderlichkeit der Summe $\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2$ verlangt, ist die Entropie nur Funktion der Differenz $\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2$, oder der Größe x , wenn wir

$$\frac{c^2 \mathfrak{R}_1}{h \nu^2} = a + x, \quad \frac{c^2 \mathfrak{R}_2}{h \nu^2} = a - x$$

setzen. Die Entropie wird unter Voraussetzung des Additionstheorems proportional zu der Funktion

$$f(x) = (1 + a + x) \log(1 + a + x) - (a + x) \log(a + x) \\ + (1 + a - x) \log(1 + a - x) - (a - x) \log(a - x).$$

Nun ist aber

$$f'(x) = \log \frac{1 + a + x}{a + x} - \log \frac{1 + a - x}{a - x},$$

$$f''(x) = - \frac{2(a^2 + a + x^2)}{((1 + a)^2 - x^2)(a^2 - x^2)},$$

mithin $f'(0) = 0$, während in dem ganzen in Betracht kommenden Variabilitätsbereich von x stets $-a < x < a$, also $f''(x) < 0$ ist. Die Funktion $f(x)$ hat demnach nur ein Maximum in ihm, nämlich bei $x = 0$; d. h. die Entropie nimmt ab, wenn die Differenz der Intensitäten $\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2$ und mit ihm die Differenz der Temperaturen ihrem absoluten Wert nach zunimmt. Wir wollen nun zeigen, daß es Interferenzerscheinungen gibt, bei denen sich zwei Strahlenbündel ohne sonstige Veränderung so in zwei andere umsetzen, daß diese Differenzen wachsen.

§ 2. Das Verhalten der Entropie bei Interferenzerscheinungen.

Die hauptsächliche Schwierigkeit des verlangten Nachweises liegt darin, daß wir uns nicht auf monochromatische Strahlungsvorgänge beschränken dürfen. Daß Strahlung mit kontinuierlichem Spektrum Entropie besitzt, folgt aus der Tatsache, daß sie bei der Temperaturstrahlung auftritt; die Abkühlung der Strahlungsquelle führte anderenfalls Entropie-

abnahme herbei. Für das Licht feiner Spektrallinien, welche stets nur bei Lumineszenzerscheinungen auftreten, versagt dieser Beweis; und man kann es noch bezweifeln, ob sie mit Entropie etwas zu tun haben. Und ob man aus kontinuierlichen Spektren durch spektroskopische Zerlegung genügend homogene Strahlung aussondern könnte, ohne zugleich die verfügbare Energie auf Unmerkliches herabzusetzen, bedürfte in jedem Falle besonderer Untersuchung. Wir wollen deshalb dahin streben, den Phasenunterschied der interferierenden Wellen von der Wellenlänge unabhängig zu machen.

Die ideelle Versuchsanordnung, welche dies leistet, ist eine nur geringe Abänderung des Michelsonschen Interferometers. Sie besteht (Fig. 1) in einer planparallelen (nicht, wie bei Michelson, einseitig versilberten) Platte P aus nur unmerklich absorbierendem Material und aus zwei absolut reflektierenden, ebenen, zur Platte P symmetrisch liegenden Spiegeln S_1 und S_2 .

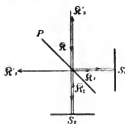


Fig. 1.

Diesen Apparat durchlaufe zunächst eine ebene, monochromatische, entweder in der Einfallsebene oder senkrecht zu ihr polarisierte Welle von der Intensität 1, deren Einfallswinkel α so gewählt ist, daß die an P gespiegelte und die durch P hindurchgehende Welle senkrecht auf die Spiegel S_1 und S_2 treffen. Ihre Intensitäten sind r und $1 - r$, wobei sich r , das Reflexionsvermögen der Platte P , aus der Wellenlänge λ , dem Reflexionsvermögen σ^2 der Plattenflächen, der Dicke d der Platte und dem Brechungsindex n ihres Materiales mittels der Gleichung

$$r = \frac{4 \sigma^2 \sin^2 \left[\frac{2 \pi d}{\lambda} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \right]}{(1 - \sigma^2)^2 + 4 \sigma^2 \sin^2 \left[\frac{2 \pi d}{\lambda} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \right]}$$

berechnen läßt. Die Veränderlichkeit von r mit λ und α verringert sich mit abnehmendem d ; sein Minimalwert ist 0, sein Maximalwert

$$\left(\frac{2 \sigma}{1 + \sigma^2} \right)^2$$

kann hingegen jeden Wert erreichen, der kleiner als 1 ist,

wenn man σ^2 durch geeignete Wahl von α groß genug macht.

Die beiden von der Platte P ausgehenden Wellen kehren nach ihrer Spiegelung an S_1 und S_2 nach P zurück und erleiden dabei abermals Reflexion und Brechung; es entstehen so vier Wellen, welche paarweise in den Fortpflanzungsrichtungen zusammenfallen und interferieren. Das eine Paar, das in der der einfallenden Welle gerade entgegengesetzten Richtung fortschreitet, interferiert mit dem Phasenunterschied $2(\delta_r - \delta_d)$, wenn δ_r den Phasensprung bei der Reflexion, δ_d den Phasensprung beim Durchgang durch die Platte bedeutet.¹⁾ Das andere Paar interferiert mit dem Gangunterschied 0, weil beide ihm angehörnde Wellen eine Reflexion und eine Brechung erlitten haben. Die im Vakuum zurückgelegten Strecken sind aber der angenommenen Symmetrie wegen bei allen vier Wellen dieselben. Nun hätten die Wellen des zweiten Paares jede für sich die Intensität $r(1-r)$. Wegen des Phasenunterschiedes 0 ergibt ihre Superposition das Maximum der unter diesen Umständen möglichen Intensität, nämlich $4r(1-r)$. Nach dem Energieprinzip folgt hieraus, daß die resultierende Intensität des ersten Paares

$$1 - 4r(1-r) = (1-2r)^2$$

sein muß. Die Wellen des ersten Paares hätten aber für sich allein die Intensitäten r^2 und $(1-r)^2$, d. h. die Amplituden r und $1-r$. Da die resultierende Amplitude $(1-2r)$ die Differenz davon ist, ist ihr Phasenunterschied $2(\delta_r - \delta_d) = \pm\pi$, d. h.

$$(2) \quad \delta_r - \delta_d = \pm \frac{\pi}{2}.$$

Von den Vorzeichen muß für alle Einfallswinkel dasselbe gelten, da zu Unstetigkeiten kein Grund vorliegt; und ebenso wenig können sich die beiden Polarisationszustände (parallel und senkrecht zur Einfallsebene) hierin unterscheiden. Denn beim Einfallswinkel 0 werden sie gleichberechtigt.

1) Die Definition von δ_r und δ_d lautet exakt: In einem Punkt A der Vorderfläche der Platte sei der Lichtvektor der einfallenden Welle proportional zu $\sin nt$; dann ist der Lichtvektor der reflektierten Welle in A proportional zu $\sin(nt + \delta_r)$, und in dem Punkt der Hinterfläche, zu dem man gelangt, wenn man in A die Plattennormale errichtet, der Lichtvektor der hindurchgehenden Welle proportional zu $\sin(nt + \delta_d)$.

Fällt die ebene Welle nun aus einer anderen Richtung auf die Platte P , finden also die Spiegelungen an S_1 und S_2 nicht mehr bei senkrechter Inzidenz statt, so geht die zweite Reflexion und Brechung an P unter anderem Einfallswinkel, ja im allgemeinen sogar bei anderer Einfallsebene vor sich als die erste. Trotzdem bleibt der Phasenunterschied aller interferierenden Wellen, die der vorausgesetzten Symmetrie wegen auch dann noch paarweise zusammenfallen, stets gleich Null oder $\pm \pi$. Denn er ist nach (2) gleich

$$(\delta_r^{(1)} + \delta_d^{(2)}) - (\delta_d^{(1)} + \delta_r^{(2)}) = 0$$

bez.

$$(\delta_r^{(1)} + \delta_r^{(2)}) - (\delta_d^{(1)} + \delta_d^{(2)}) = \pm \pi,$$

wenn der Index 1 sich auf die erste Reflexion und Brechung, der Index 2 sich auf die zweite bezieht. Durchläuft also statt einer Welle ein Strahlenbündel unseren Apparat, so interferieren alle ihm angehörenden Wellen mit dem Phasenunterschied 0 bez. π ; und zwar gilt dies in voller Strenge und unabhängig von der Wellenlänge.

Diesen Fall, daß ein monochromatisches, in der genannten Weise polarisiertes, von einer unendlich fernen Lichtquelle herrührendes Strahlenbündel die Anordnung durchläuft, müssen wir dem Weiteren zugrunde legen, da wir ja die Thermodynamik dieser Interferenz untersuchen wollen. Dazu müssen wir zunächst voraussetzen, daß das Flächenstück f der Platte P , welches es erhellt, in seinen Dimensionen parallel der Einfallsebene groß gegen die Plattendicke d ist. Nur unter dieser Annahme dürfen die seitlichen Verschiebungen vernachlässigt werden, welche eine begrenzte Welle bei den wiederholten Reflexionen im Inneren der Platte erleidet. Zugleich vermindert sich mit wachsender Größe von f der Einfluß der jedes isolierte Strahlenbündel umgebenden Beugungserscheinungen. Ferner nehmen wir vorläufig an, daß der körperliche Winkel, unter dem die Lichtquelle von f aus gesehen wird, so klein ist, daß für alle Strahlrichtungen das Reflexionsvermögen r als konstant betrachtet werden kann. Dann entstehen an P aus dem einfallenden Bündel von der Intensität \mathfrak{R} zwei neue, die sich nur durch ihre Intensitäten

$$(3) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_1 = r \mathfrak{R}, \\ \mathfrak{R}_2 = (1 - r) \mathfrak{R} \end{cases}$$

von ihm unterscheiden. Diese treffen senkrecht auf die Spiegel S_1 und S_2 , kehren von ihnen auf dem Wege, den sie gekommen, nach P zurück und geben hier Veranlassung zu zwei neuen Strahlenbündeln, welche nach dem, was wir für die einzelne ebene Welle berechneten, die Intensitäten

$$(4) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_1' = 4r(1-r)\mathfrak{R}, \\ \mathfrak{R}_2' = (1-2r)^2\mathfrak{R}. \end{cases}$$

besitzen. Dem Energieprinzip entsprechend ist

$$(5) \quad \mathfrak{R}_1' + \mathfrak{R}_2' = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2.$$

Nun soll schließlich die Zeit, in der das Licht von P nach S_1 oder S_2 und zurück gelangt, größer sein als die Zeit, während welcher das einfallende Bündel die Fläche f erleuchtet. Dazu muß sie mindestens mit der Zeit der kürzesten denkbaren optischen Intensitätsmessung vergleichbar sein; denn auf kürzere Zeitintervalle finden die Betrachtungen der Strahlungsthermodynamik keine Anwendung. Dann gibt es in dem betrachteten Vorgang ein Stadium, in dem nichts geschieht, als daß sich zwei Strahlenbündel von den Intensitäten \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 in zwei neue von den Intensitäten \mathfrak{R}_1' und \mathfrak{R}_2' umwandeln. Wie ändert sich dabei die Entropie?

Znnächst soll $r < \frac{1}{2}$ sein. Dann ist nach (3) $\mathfrak{R}_2 > \mathfrak{R}_1$. Ist aber gleichzeitig $r > \frac{1}{4}$, so ist nach (3) und (4) $\mathfrak{R}_1' > \mathfrak{R}_2$, nach (5) also $\mathfrak{R}_2' < \mathfrak{R}_1$ und a fortiori

$$|\mathfrak{R}_1' - \mathfrak{R}_2'| > |\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|.$$

Wenn hingegen $r > \frac{1}{2}$, ist $\mathfrak{R}_1 > \mathfrak{R}_2$. Ist aber noch $r < \frac{3}{4}$, so ist $\mathfrak{R}_1' > \mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2' < \mathfrak{R}_2$, also wiederum

$$|\mathfrak{R}_1' - \mathfrak{R}_2'| > |\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|,$$

d. h. die Entropie nimmt nach § 1 ab, wenn

$$\frac{1}{4} < r < \frac{3}{4};$$

sonst vermehrt sie sich bei dem besprochenen Interferenzphänomen. Die Voraussetzung, daß r für alle im Strahlenbündel auftretenden Wellenlängen und Strahlrichtungen konstant ist, können wir jetzt fallen lassen; es braucht für sie nur in dem genannten Intervall von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ zu liegen; und da

man, wie erwähnt, die Veränderlichkeit von r durch Verkleinerung von d herabsetzen kann, ist hiermit ein ziemlicher Spielraum für den Spektralbereich und den Öffnungswinkel des Strahlenbündels geschaffen.

Es gibt also Interferenzphänomene, denen wir Verminderung der Entropie zuschreiben müssen, wenn wir das Additionstheorem als gültig ansehen. Auf Grund desselben Theorems hat man nun bisher der Reflexion und Brechung Entropievermehrung zugeschrieben und daher diesen Vorgang zu den irreversiblen gerechnet.¹⁾ Wir sehen jetzt, daß dieser Schluß nicht stichhaltig ist. Möglicherweise gibt es Interferenzen, welche ihn vollkommen rückgängig machen. Es wäre auch leicht, dies für kontinuierliche Spektren im Fall der Reflexion und Brechung an der Grenze zweier diathermanen Medien direkt nachzuweisen, wenn man die Existenz eines vom Vakuum verschiedenen, nicht dispergierenden Körpers annehmen dürfte. Da dies zweifelhaft ist, begnügen wir uns mit dem Hinweis, daß bei unserer Versuchsanordnung im Fall $r = \frac{1}{2}$ nach (4) $\mathfrak{R}' = \mathfrak{R}$ und $\mathfrak{R}_s' = 0$ wird. Hier ist für homogenes Licht die Umkehrung bewirkt. Ob die aus demselben Grunde für unumkehrbar erklärte Beugung²⁾ nicht auch — wenigstens in einfachen Fällen — durch Interferenz rückgängig gemacht werden kann, bleibe dahingestellt.

§ 3. Das Prinzip von der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art in seiner Stellung zur Thermodynamik der Interferenzerscheinungen.

Nach den Erörterungen der beiden ersten Abschnitte stehen wir vor der Wahl, entweder die naturgesetzliche Gültigkeit des Satzes von der Zunahme der Entropie oder die des Additionstheorems aufgehen zu müssen. Wir wollen zunächst versuchen, die Entscheidung herbeizuführen, indem wir den auf der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art fußenden Beweis des Entropieprinzips auf die fraglichen Interferenzerscheinungen übertragen.

Der Satz, daß es kein Perpetuum mobile zweiter Art geben

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 719. 1900, bes. § 7.

2) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 132 1894, bes. p. 158.

kann, ist identisch mit der Behauptung, daß in einem System ponderabler Körper die Entropie nie abnimmt. Wie wir es nun auch versuchen mögen, eine etwaige Entropieverminderung durch Interferenz auf Körper zu übertragen, jedenfalls müssen wir dazu einmal die Strahlen, welche interferieren sollen, das andere Mal die durch Interferenz entstandenen Strahlen geringerer Entropie mit ihnen in Energieaustausch treten lassen. Das erstere ist aber notwendig mit dem Verlust der Kohärenz verbunden. Au der Unmöglichkeit, nicht kohärente Strahlen zur Interferenz zu bringen, scheitert also der Versuch, das Entropieprinzip auf rein thermodynamischem Wege für Interferenzphänomene zu beweisen und so die verlangte Entscheidung zu treffen.

Nur diese Unmöglichkeit selbst ist ein Erfordernis für die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art. Wir betrachten, um dies zu beweisen, die Reflexion und Brechung an der ebenen Grenzfläche E zweier diathermanen Medien (Fig. 2). S_1 , S_2 , S_3 und S_4 sollen Stücke von Oberflächen schwarzer Körper sein, ihre Lage und Größe sei derart, daß das von S_1 nach dem Flächenstück f der Grenzfläche E entsandte Strahlenbündel, soweit es gespiegelt wird, von S_2 , soweit es Brechung erleidet, von S_3 absorbiert wird. Ebenso soll das von S_4 nach f gehende Strahlenbündel von S_3 und S_2 absorbiert werden. Das ganze System sei von absolut spiegelnden Wänden umgeben und anfangs im Temperaturgleichgewicht. Nach bekannten Kirchhoffschen Sätzen bleibt dies bestehen, wenn keine Interferenzen stattfinden. Könnten aber die von S_1 und S_4 nach f gehenden Strahlen interferieren, so erhielte entweder S_2 aus der Richtung von f mehr Energie, als es dorthin entsendet, und S_3 dementsprechend weniger, oder umgekehrt; das anfängliche Temperaturgleichgewicht zwischen den beiden schwarzen Körpern würde also ohne sonstige Veränderung gestört — und damit wäre das Perpetuum mobile zweiter Art fertig.

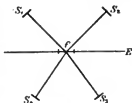


Fig. 2.

Diese Erörterungen lassen den Schluß zu: Dieselbe Hypothese der natürlichen Strahlung, welche die notwendige

Erklärung der Tatsache enthält, daß nur kohärente Strahlen interferenzfähig sind¹⁾, ist auch die notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für Strahlungsvorgänge. Wir finden dies hier auf einem Wege, welcher ganz unabhängig ist von dem Gedankengang, der Hrn. Planck zu diesem Ergebnis führte.²⁾

Der von manchen Autoren³⁾ an die Spitze der Thermodynamik gestellte Grundsatz, daß sich Wärme nicht ohne Kompensation von Körpern niederer auf Körper höherer Temperatur transportieren läßt (Carnotsches Prinzip), darf jedenfalls nicht auf kohärente Strahlenbündel übertragen werden. Der im zweiten Abschnitt besprochene Vorgang besteht ja gerade in einer durch nichts kompensierten Vergrößerung des Temperaturunterschiedes. Es beruht dies auf dem Umstand, daß jener Satz mit dem Entropieprinzip durch das Additionstheorem verknüpft ist. Versagt das eine oder das andere, so gilt er nicht mehr.

§ 4. Entropie und Wahrscheinlichkeit.⁴⁾

Die eigentliche Thermodynamik ist also nicht imstande zu entscheiden, ob das Additionstheorem oder das Entropieprinzip aufzugeben ist. Um so bemerkenswerter ist es, wie leicht diese Entscheidung wird, wenn man auf jenen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit zurückgeht, welcher sich zuerst im Boltzmannschen H-Theorem offenbart hat.

Die Entropie S eines Systems ist danach mit seiner Wahrscheinlichkeit W durch die Gleichung

$$S = k \log W$$

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 7. p. 390. 1902; M. Laue, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 1. p. 400. 1904.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69. 1900.

3) R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1887. p. 82; G. Kirehloff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894. p. 55.

4) Den diesem Abschnitt zugrunde liegenden Gedanken verdanke ich einer mündlichen Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. M. Planck, dem ich für das lebhafteste Interesse, welches er dem Gange dieser Untersuchung entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen ehrfurchtsvollsten Dank aussprechen möchte.

verknüpft. Für zwei Teilsysteme, aus denen das ganze bestehen soll, gilt entsprechend

$$S_1 = k \log W_1, \quad S_2 = k \log W_2.$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt das Additionstheorem

$$S = S_1 + S_2$$

dann und nur dann, wenn

$$W = W_1 \cdot W_2$$

ist; notwendige und hinreichende Bedingung dafür ist, daß die beiden Teilsysteme voneinander vollkommen unabhängig sind, wie z. B. räumlich getrennte Teile eines materiellen Systems. Kohärente Strahlenbündel sind aber nicht voneinander unabhängig, also gilt für sie das Additionstheorem nicht.

Damit fällt aber auch die Begründung für die Irreversibilität der Reflexion und Brechung fort; und da die Betrachtungen des zweiten Abschnittes zu der Ansicht führen, daß dieser Vorgang sich durch Interferenz umkehren läßt, so muß dabei die Entropie erhalten bleiben. Der mathematische Ausdruck dafür ist, daß wir einem System von m kohärenten, durch Reflexionen und Brechungen aus einem einzigen hervorgegangenen homozentrischen und monochromatischen Strahlenbündeln, von denen das h^{te} , in einem Medium vom Brechungsindex n_h befindliche, den Öffnungswinkel ω_h und die Intensität \mathfrak{R}_h hat und seine Brennfläche f_h unter dem Einfallswinkel ϑ_h während der Zeiteinheit beleuchtet, die Entropie

$$(6) \left\{ n_h^2 f_h \omega_h \cos \vartheta_h \frac{k^3 \nu^3}{c^3} \left[\left(1 + \frac{c^2}{h \nu^3} \sum_1^m \frac{\mathfrak{R}_h}{n_h^2} \right) \log \left(1 + \frac{c^2}{h \nu^3} \sum_1^m \frac{\mathfrak{R}_h}{n_h^2} \right) - \left(\frac{c^2}{h \nu^3} \sum_1^m \frac{\mathfrak{R}_h}{n_h^2} \right) \log \left(\frac{c^2}{h \nu^3} \sum_1^m \frac{\mathfrak{R}_h}{n_h^2} \right) \right] d\nu \right.$$

zuschreiben. Denn nach dem Sinussatz der geometrischen Optik¹⁾ ist der Ausdruck

$$n_h^2 f_h \omega_h \cos \vartheta_h$$

1) Die Verallgemeinerung des Sinussatzes, welche Hr. R. Straubel (Phys. Zeitschr. 4. p. 114. 1903) angibt, ermöglicht es, auch astigmatische Strahlenbündel mit in Betracht zu ziehen; man hat nur ω_h und $f_h \cos \vartheta_h$ ein wenig anders zu deuten.

unabhängig von dem Index h gleich dem entsprechenden für das ursprüngliche Strahlenbündel geltenden Ausdruck, und da nach dem Energieprinzip die Energie des ganzen Systems

$$\sum_1^m \mathfrak{R}_h f_h \omega_h \cos \vartheta_h = n_h^2 f_h \omega_h \cos \vartheta_h \sum \frac{\mathfrak{R}_h}{n_h^2}$$

gleich der Energie des ursprünglichen, unzerlegten Strahlenbündels

$$\mathfrak{R} f \omega \cos \vartheta$$

sein muß, so ist

$$\sum_1^m \frac{\mathfrak{R}_h}{n_h^2} = \frac{\mathfrak{R}}{n^2}.$$

Die Entropie dieses Systems ist also nach (6) gleich der Entropie $n^2 f \omega \cos \vartheta \frac{h^3 \nu^3}{c^3} \left[\left(1 + \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h n^2 \nu^3} \right) \log \left(1 + \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h n^2 \nu^3} \right) - \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h n^2 \nu^3} \log \frac{c^3 \mathfrak{R}}{h n^2 \nu^3} \right] d\nu$ des unzerlegten Strahlenbündels.

Dies führt zu einer zunächst paradox erscheinenden Folgerung: Die Absorption eines Strahlenbündels durch einen schwarzen Körper von gleicher Temperatur müssen wir, wie es auch stets geschehen ist, für reversibel erklären, wenn wir nur den Körper und das absorbierte Strahlenbündel ins Auge fassen; für irreversibel hingegen, wenn wir ein System kohärenter Strahlenbündel, welchem das absorbierte angehört, mit in Betracht ziehen. Denn das vom absorbierenden Körper gleichzeitig emittierte Strahlenbündel gleicht zwar dem absorbierten in allem vollkommen, nur gehört es jenem System nicht an. Seine Entropie addiert sich also zu der der übrig gebliebenen Strahlenbündel des Systems; und eine Betrachtung ähnlich wie die in § 1 angestellte zeigt, daß sich die Entropie dann vermehrt hat. Tatsächlich ist es ja nun auch unmöglich geworden, alle Reflexionen und Brechungen rückgängig zu machen, durch welche das System kohärenter Strahlenbündel aus dem einen ursprünglichen Bündel hervorgegangen ist.

Wir fassen das Gesagte dahin zusammen: Nach wie vor ist ein Strahlenbündel vollkommen durch seine Intensität und die geometrischen Bestimmungsstücke definiert; seine Temperatur und Entropie läßt sich eindeutig hieraus ableiten. Wenn dagegen ein System von Strahlenbündeln gegeben ist, so hat

man, bevor man zur Berechnung seiner Entropie schreitet, die Frage nach der Kohärenz seiner Glieder zu beantworten — was prinzipiell stets möglich ist — und danach zu entscheiden, wie weit man das Additionstheorem der Entropie verwenden darf. Nur so kann man die Kohärenz thermodynamisch werten. Was bei kohärenten Strahlen im allgemeinen an die Stelle des Additionstheorems tritt, bleibt freilich noch eine offene Frage; die Formel (6) beansprucht nur für den speziellen Fall Gültigkeit, daß alle Glieder des Systems ihre Entstehung Reflexionen und Brechungen nach den Gesetzen der geometrischen Optik an solchen Körpern verdanken, welche ihrerseits nicht emittieren.

Diese Überlegungen werfen auch ein Licht auf die Frage, wie Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen im Gebiet der Strahlungstheorie anzuwenden sind. Geht man z. B. von dem von Hrn. Einstein¹⁾ vorgeschlagenen heuristischen Gesichtspunkte aus, daß sich monochromatische Strahlung (wenigstens bei geringer Dichte) thermodynamisch so verhält, wie wenn sie aus unabhängigen Energiequanten von bestimmter Größe bestände, so kann man bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit durch Abzählung der Komplexionen die Kohärenz von Strahlenbündeln nie berücksichtigen. Strahlenbündel sind dann immer ebenso unabhängig voneinander, wie räumlich verschiedene Teile eines Gases; man muß dementsprechend das Additionstheorem der Entropie als allgemein gültig betrachten und zugeben, daß diese, und mit ihr die Wahrscheinlichkeit, gelegentlich abnimmt. Auch die hierher gehörenden Arbeiten von Lord Rayleigh²⁾ und Hrn. Jeans³⁾, in denen statistische Sätze unmittelbar auf die Strahlungsvorgänge im Vakuum angewandt werden, scheinen mir aus ähnlichen Gründen nicht einwandfrei. Vielmehr muß man verfahren wie Hr. Planck⁴⁾ (Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum), welcher die Wahrscheinlichkeit berechnet, indem er die Zahl der Komplexionen bestimmt, die eine vorgeschriebene Verteilung der Energie über ein System von Resonatoren, d. h. die elektrodynamisch wirksamen Teile

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905.

2) Lord Rayleigh, Nature 72. p. 54 und 243. 1905.

3) J. H. Jeans, Nature 72. p. 101 und 293. 1905; Proc. Roy. Soc. 76. p. 296. 1905; Phil. Mag. 10. p. 91. 1905.

4) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 553. 1901.

der Materie, ergeben. Hier hat jede Komplexion zu dem einen von zwei kohärenten Strahlen dieselben Beziehungen wie zu dem anderen, so daß sich die Wahrscheinlichkeit des Systems dieser Strahlen nicht nach dem Multiplikationsgesetz $W = W_1 \cdot W_2$ berechnen läßt. Übrigens sind auch andere Autoren ähnlich vorgegangen, so Hr. Lorentz¹⁾ (On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wave-lengths), der seine statistischen Betrachtungen auf die Leitungselektronen der Metalle, und Hr. Einstein (in den beiden ersten Abschnitten der zitierten Arbeit), welcher sie auf die im Gasmolekül schwingenden Elektronen anwendet; und wenn Hr. Jeans²⁾ (On the laws of radiation) zur dimensionellen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes voraussetzt, daß von allen die Bewegung der Elektronen bestimmenden Größen nur die mittlere kinetische Energie in Frage kommt, so liegt darin auch ein auf Teile der Materie bezüglichen Wahrscheinlichkeitssatz.

Es spricht für die außerordentliche Tragweite jenes Boltzmannschen Gedankens des Zusammenhanges der Entropie mit der Wahrscheinlichkeit, daß er uns auf dem eigenartigen Gebiete der Interferenzerscheinungen, in welchem uns die eigentliche Thermodynamik vollkommen im Stich läßt, auf so einfache Weise die Entscheidung zwischen dem Entropieprinzip und dem Additionstheorem der Entropie ermöglicht.

Berlin, 1. April 1906.

1) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam 5. p. 666. 1903.

2) J. H. Jeans, Proc. Roy. Soc. 76. p. 545. 1905.

(Eingegangen 9. April 1906.)

**10. *Über den lichtelektrischen Effekt und
das Kathodengefälle an einer Alkali-Elektrode in
Argon, Helium und Wasserstoff;*¹⁾
von H. Dember.**

Ordnet man die Metalle nach der Größe ihrer photoelektrischen Empfindlichkeit, besonders der gegenüber langen Lichtwellen, so erhält man eine Reihe, die mit der Spannungsreihe der Metalle übereinstimmt.²⁾ Das elektropositivere Metall ist in Gasen gleichzeitig das lichtelektrisch empfindlichere. Im Vakuum dagegen erhielt E. Ladenburg³⁾ keinen derartigen Parallelismus. Eine ähnliche Beziehung wie zwischen dem chemischen Verhalten und der Größe des Hallwachseffektes besteht auch zwischen den normalen Kathodengefällen und der Stellung der betreffenden Metalle in der Spannungsreihe⁴⁾, d. h. dem chemischen Verhalten. Eine von G. C. Schmidt⁵⁾ aufgestellte Theorie der lichtelektrischen Erscheinungen macht nun zwischen der photoelektrischen Empfindlichkeit und der Größe des normalen Kathodengefälles einen Zusammenhang wahrscheinlich. Nach dieser Theorie fällt das Licht in der Entladungsröhre auf die Kathode und zerstreut dort negative Elektrizität. Die durch die Schwingungen des eindringenden Lichtes ausgelösten Elektronen ionisieren das Gas in der Umgebung der Kathode und setzen so den Potentialabfall an derselben herab.⁶⁾

Es rührt also danach der Unterschied in dem Kathodengefälle bei verschiedenen Metallen, oder der Einfluß des Elektrodenmaterials, von der verschiedenen lichtelektrischen Empfindlichkeit der Elektroden her. Nach dieser Theorie ist an

1) Gekürzte Inaug.-Diss. Berlin 17. März 1906.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **33**, p. 301. 1888.

3) E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12**, p. 558. 1903.

4) K. Mey, Ann. d. Phys. **11**, p. 445. 1903.

5) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **12**, p. 622. 1903.

6) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10**, p. 576. 1903.

den Metallen in den Gasen ein großer Photoeffekt zu erwarten, in welchen das kleinste Kathodengefälle gefunden wird.

Die kleinsten bisher gemessenen Kathodengefälle wurden von Warburg¹⁾, Capstick²⁾, Strutt³⁾, Mey⁴⁾ und Defregger⁵⁾ gefunden und zwar im Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Argon.

	Pt	Hg	Ag	Cu	Fe	Bi	Zn	Al	Mg	Na	K-Na	K
H ₂	300		295	280	230		213	190	168	185	169	172
N ₂	232	226							207	178	125	170
He	$\left\{ \begin{array}{l} 226 \\ 160 \end{array} \right\}$	142,5	162	177	161	131	143	141	125	80	78,5	69
Arg	167							100				

Aus den Zahlen dieser Tabelle steht zu erwarten, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit von Alkalielektroden in Helium eine sehr große sein würde und zwar größer als sie im Wasserstoff ist. Dieses zu untersuchen, machte sich zunächst vorliegende Arbeit zur Aufgabe.

1. *Herstellung der Entladungsröhren.* Als lichtelektrisch empfindliche Substanz wurde die flüssige⁶⁾ Legierung von Kalium und Natrium, in molekularem Verhältnis, gewählt. Sowohl Elster und Geitel, wie auch K. Mey haben Methoden beschrieben, um die Legierung gasfrei und mit blanker Oberfläche in die Entladungsröhren einzuführen. Die hier benutzten Röhren wurden auf folgende Weise hergestellt.

Die Röhre *A*, deren nähere Einrichtung weiter unten beschrieben wird, soll mit einer Quantität K-Na-Legierung *L* gefüllt werden. Zu diesem Zwecke sind drei Glaskugeln 1, 2, 3 angeblasen und durch Glasrohre in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise miteinander verbunden. Der ganze Apparat ist

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

2) J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. 63. p. 356. 1898.

3) R. J. Strutt, Phil. Mag. März 1900.

4) K. Mey, l. c.

5) R. Defregger, Ann. d. Phys. 12. p. 662. 1903.

6) M. R. Wagner, Ann. de chim. et phys. 36. p. 246. 1852.

um den verhältnismäßig langen und gut schließenden Schliff *S* drehbar.

Kalium und Natrium werden oberflächlich mit dem Messer gereinigt, in Benzin von dem anhaftenden Petroleum befreit, mit Fließpapier flüchtig getrocknet und in kleine Stücke zerschnitten mit einem Glasstabe in die Kugel *1* hineingestoßen.

(Der in Fig. 1 abgebildete Apparat war vorher um 180° gedreht worden.) War die Kugel *1* mit einer passenden Menge von Metallstücken angefüllt, so wurde durch *S* hindurch Wasserstoff in die Kugel geleitet, der bei *O* kontinuierlich ausströmen konnte. War durch das einströmende Gas alle Luft aus dem Apparat

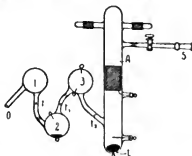


Fig. 1.

verdrängt, dann wurde die Kugel *1* mit einem Bunsenbrenner erwärmt, wobei die Metalle ineinander flossen, während das Benzin und etwaige Reste der Substanz, unter der die Metalle aufbewahrt worden waren, verdampften und vom strömenden Wasserstoff mit fortgeführt wurden. Fing die Legierung an, in die kälteren Teile des Apparates hinüberzudestillieren, so wurde der Wasserstoffstrom abgestellt und das Rohr zwischen *O* und *1* zugeschmolzen. Das Entladungsrohr und die Füllungskugeln konnten nun durch eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe ausgepumpt werden. Im Vakuum wurde dann die Legierung noch einmal kräftig erwärmt, um die letzten Reste eingeschlossener Gase daraus zu vertreiben. Das Erhitzen darf nicht zu weit getrieben werden, weil sonst die Legierung das Glas angreift, und dieses dann leicht vom äußeren Luftdruck eingedrückt wird oder springt, wobei sich ein Entzünden der warmen Legierung nicht vermeiden läßt. Nach einer Drehung um 180° im Schliffe *S* fließt die Legierung, nachdem sie durch den kleinen Trichter *t* gegangen ist, mit sauberer Oberfläche nach 2. Der Trichter ¹⁾ *t* — oder eine starke Ein-

1) J. Elster u. H. Geitel, l. c.

schnürung des Glasrohres — hat den Zweck, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende feste Teilchen zurückzuhalten. Kugel 1 kann hierauf abgeschmolzen werden. Die Kugel 2 ist mit zwei kleinen Platinelektroden versehen, ebenso wie Kugel 3. Die letztere bleibt mit der lichtelektrischen Zelle immer in Verbindung, während 2 auch abgeschmolzen werden kann. Durch weiteres Drehen um je 180° gelangt schließlich die Legierung in das Rohr A.

2. *Beschreibung des Apparates zur Erzeugung und Reinigung des Heliums und des Wasserstoffs.* Der Cleveit, aus dem das Helium entwickelt werden sollte, wurde fein gepulvert und dann, um die Feuchtigkeit daraus zu vertreiben, einmal an der Luft erwärmt. Um das Helium möglichst schnell und

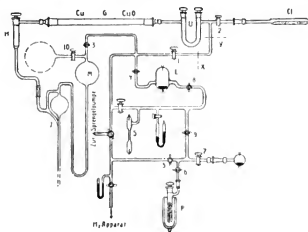


Fig. 2.

vollständig aus dem Mineral zu entwickeln, bewährte sich die Mischung des Cleveitpulvers mit Kaliumbichromat im Verhältnis 3:2. Die Kaliumbichromatkristalle wurden vorher geschmolzen und nach dem Erkalten gepulvert.

Das Rohr Cl (vgl. Fig. 2) aus schwer schmelzbarem Glase war mit einem Schliffe, der durch starke Messingfedern zusammengehalten wurde, an den übrigen Apparat angebracht. Bevor das Rohr erhitzt wurde, war der ganze Apparat mit der Sprengelschen Pumpe ausgepumpt worden, soweit als

möglich, und blieb dann zur Kontrolle der Dichtigkeit und zur besseren Entfernung der Feuchtigkeit 24 Stunden sich selbst überlassen. Vor dem Erhitzen des Minerals wurde Hahn 1 geschlossen, 2 geöffnet. Das Gas, welches sich ziemlich schnell entwickelte, ging durch das U-Rohr *U*, das mit Phosphorpentoxyd gefüllt war, und durch das Glühröhr *G*, in dem sich Kupferoxyd zur Verbrennung des Wasserstoffs und Kupfer, um den Sauerstoff festzuhalten, befand. Das Gas wurde dann, nachdem es noch ein Phosphorpentoxydrohr *H* passiert hatte, mit der Geisslerschen Quecksilberpumpe *J* in die Kugel *M* gepumpt, wo es, durch eine Quecksilbersäule gegen *J* abgeschlossen, aufbewahrt werden konnte. Nach Öffnung der Hähne 1 und 3 und nach Schließung von 2 wurde das Gas aus dem Raum *M* wiederholt über die Trocken- und Reinigungsmittel getrieben und endlich, nachdem Hahn 3 geschlossen worden war, nach *M* zurückgepumpt. Zur weiteren Reinigung des Gases, das nun meist noch Stickstoff, Argon, Wasserstoff und oft auch Kohlenoxyd enthielt, wurde die von K. Mey¹⁾ angegebene Methode benutzt. Zu diesem Zwecke ist das Glasgefäß *L*, welches auf die oben beschriebene Art und Weise vorher mit einer genügenden Menge K-Na-Legierung versehen wurde, in den Gasweg eingeschaltet. Um das Gas in *L* zu reinigen, wurde der Hahn 1 geschlossen, 3 und 4 geöffnet. Wurde nun, nachdem die beiden Hähne 3 und 4 wieder geschlossen worden waren, die Entladung eines kräftigen Induktoriums durch das Rohr *L* etwa 10 Min. lang hindurchgelassen, so war das Helium bis auf Spuren von Argon und Kohlenoxyd von anderen Gasen befreit. Es gelang nicht — selbst durch stundenlanges Arbeiten des Induktoriums — das Gas auf diese Art ganz vom Kohlenoxyd zu reinigen. Um dieses Gas und das Argon zu entfernen, wurde eine von Dewar²⁾ angegebene Methode gebraucht.

Zerkleinerte Kokosnußschalen wurden in einer eisernen, bis auf eine kleine Öffnung geschlossenen Büchse so lange einer trockenen Destillation unterworfen, bis sie keine Gase mehr abgaben. Die zurückgebliebene dichte und homogene

1) K. Mey, l. c.

2) J. Dewar, Ann. de chim. et phys. (8) 3. p. 5. 1904.

Kohle wurde in noch heißem Zustande in das Gefäß *P* gebracht, dieses schnell verschlossen und an den Apparat mit einem durch Federn zusammengepreßten Schliff angebracht. Hierauf wurde der Hahn 7 geschlossen, 5 und 6 geöffnet und das Rohr *P* mit der Quecksilberpumpe möglichst weit ausgepumpt. Die auf diese Weise vorbereitete Kohle ist bei Abkühlung mit flüssiger Luft zur schnellen Aufnahme großer Gasmengen fähig.

Nachdem das Helium in *L* von allen Beimengungen, mit Ausnahme des Argons und des Kohlenoxyds, befreit worden war, wurden die Hähne 8, 9 und 6 geöffnet und dadurch das zu reinigende Helium mit der Kohle, die in einem Dewargefäß bis auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wurde, in Berührung gebracht. Die Kohle absorbiert alle Gase, am wenigsten und langsamsten aber das Helium. War das frisch entwickelte Gas noch stark verunreinigt, so dauerte es oft 5—4 Stunden, bis alle Beimengungen aus dem Helium verschwunden waren.

Zur genaueren Messung der Spektrallinien des Gases war das Geisslersche Rohr *S* angebracht, worin die Entladung mit einem Spektrometer mit Rutherfordschem Prisma beobachtet wurde. Das Manometerquecksilber konnte durch einen Hahn abgesperrt werden, damit auch die Quecksilberlinien aus dem Spektrum verschwanden, was nach kurzer Zeit geschah.

Es wurden die folgenden Linien beobachtet (ausgedrückt in $\mu\mu$):

706	502
668	492
587,6	471
505	447

505 ist nur bei gut gereinigtem Gase zu sehen, da diese Linie durch Verunreinigungen leicht verdeckt wird.

Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat aus verdünnter reiner Salzsäure durch Einwirkung von chemisch reinem Zink entwickelt, ging durch eine Waschflasche mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und wurde schließlich durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet. Er konnte auch nach der Dewarschen Methode in *P* von Beimengungen befreit werden. Das Gas wurde, ohne Berührung des Apparates, der zur Reinigung des Heliums diente, nach Öffnung der

Hähne 5 und 7 in das Entladungsrohr gelassen. Der Wasserstoff diente auch, wie oben beschrieben, zur Verdrängung der Luft bei der Bereitung der mit K-Na-Legierung gefüllten Entladungsrohre.

3. *Messung des Hallwacheffektes in Wasserstoff und Helium.* Zur Messung des lichtelektrischen Effektes wurde die zuerst von Stoletow¹⁾, dann auch von Schweidler²⁾ gebrauchte Methode der galvanometrischen Messung des erregten Photostromes gewählt. Es diente hierzu ein Siemensches Deprez-d'Arsonval-Instrument mit einer Empfindlichkeit von $4,6 \cdot 10^{-9}$, dessen Lichtzeiger objektiv beobachtet werden konnte.

Die Spannung wurde von einer Hochspannungsbatterie geliefert, die zur gleichen Zeit keinem anderen Zwecke diente, so daß das angelegte Potential (bis zu 1200 Volt) konstant blieb.

Um die an die Kalium-Natriumelektrode gebrachte Spannung leicht variieren zu können, wurde ein verstellbarer Flüssigkeitswiderstand (Jodkadmium in Amylalkohol) benutzt. An das untere Ende *u* des Widerstandes war der negative Pol der Batterie angelegt. Das obere Ende *o* war zur Erde abgeleitet, so daß es möglich war, durch ein verschiebbares Glasrohr, in das der Kupferdraht *b* mit Platindraht, der mit einer Spitze hervorsah, eingeschmolzen war, die Spannung in weiten Grenzen zu verändern.

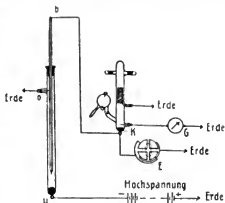


Fig. 3.

Die Spannung an der Kathode *K* wurde mit einem Thomsonschen Quadrantelektrometer, das nach den Angaben Warburgs gebaut war, gemessen. Die Schaltung war idio statisch. Die Kathode war mit einem Quadrantenpaare verbunden,

1) A. G. Stoletow, Journ. de Phys. 9. p. 468. 1890.

2) E. v. Schweidler, Physik. Zeitschr. 4. p. 113. 1902.

während das andere Paar und die Nadel geerdet waren. Durch einen Umschalter konnten die beiden Quadrantenpaare miteinander vertauscht werden. Zur Berechnung der Spannung konnte die Beziehung gebraucht werden

$$V = C\sqrt{\alpha},$$

worin V das Potential, α den zugehörigen Ausschlag in Skalentheilen und C die Elektrometerkonstante bedeutet.

Die Eichung des Instrumentes geschah mittels eines bekannten großen Widerstandes und Strommessung durch ein Siemensches Präzisionsvoltmeter.

4. *Lichtquelle.* Als Lichtquelle, deren Licht die lichtelektrische Zerstreuung hervorrufen sollte, mußte eine Glimmentladung dienen, die im selben Gase vor sich zu gehen hatte, wie der Photoeffekt. Durch eingeführte Metallelektroden wurde versucht, oberhalb der Kathode K , in einiger Entfernung von derselben, eine Glimmentladung hervorzurufen. Es erwies sich aber als schwer möglich, während der zu einer Messung erforderlichen Zeit eine Verunreinigung des Gases durch Freiwerden von Gasen aus den Elektroden zu verhindern. Besonders zeigten sich im Heliumspektrum stets schon nach kurzer Zeit Wasserstofflinien. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde das Rohr mit Außenelektroden versehen, die an zwei fast am oberen Ende des Rohres angebrachten Ansatzröhren angebracht waren. Da der Photoeffekt direkt von der Beleuchtungsstärke abhängig ist und die Helligkeit des erzeugten Glimmlichtes vom Unterbrechergang des Induktoriums beeinflußt wird, mußte ein möglichst gleichmäßig arbeitender Unterbrecher gewählt werden. Nach längeren Versuchen erwies sich ein Deprezunterbrecher, der sorgfältig sauber gehalten werden mußte und auf eine kleine Unterbrechungszahl pro Sekunde eingestellt war, als brauchbar.

5. *Einrichtung des Entladungsrohres.* Einige Schwierigkeiten bereitete es, die durch die Saletsche¹⁾ Entladung hervorgerufene Volumionisation des Gases von der Kathode fern zu halten. Zu diesem Zwecke wurde in einem Abstände von ca. 10 cm von der Kathode ein an die Wand fest anschließen-

1) G. Salet, Ann. de chim. et phys. (4) 28. p. 20. 1873; vgl. auch E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 727. 1895.

der Hohlzylinder aus Messingblech eingeführt. Seine obere und untere Öffnung war mit einem Drahtnetz aus Messing bedeckt. Die Netze waren mit dem Zylinder leitend verbunden und das Ganze geerdet. Um auch zu verhindern, daß auf der Außenwand des Entladungsrohres eine Elektrizitätsleitung stattfinden konnte, war die dem inneren Zylinder entsprechende Außenwand des Rohres mit einer Stanniolbelegung versehen, die ebenfalls geerdet wurde (vgl. Fig. 3).

Bevor die Legierung in das Rohr gebracht war, wurde die Hochspannung (1200 Volt) an die Kathode *K* angelegt und dann das Induktorium in Betrieb gesetzt. Das Galvanometer zeigte keinen Ausschlag. Ein Zeichen dafür, daß jede merkliche Volumionisation des Gases von den Netzen zurückgehalten wurde.

6. *Messungen.* Die Versuche fanden nacheinander im Wasserstoff, im Helium und zur Kontrolle der äußeren Verhältnisse noch einmal im Wasserstoff statt. Funktionierte der Unterbrecher gut, d. h. war die Beleuchtungsstärke konstant, so fielen die beiden Kurven der im Wasserstoff unter gleichem Druck erhaltenen Werte zu einer zusammen. Um vergleichbare Werte für den Photoeffekt zu bekommen, wurden in beiden Gasen die Messungen unter gleichem Druck ausgeführt.

Folgende Tabellen und Kurven geben eine Messung wieder bei einem Drucke von 3 mm in beiden Gasen.

Wasserstoff $p = 3$ mm.

<i>E</i>	<i>J</i>
285 Volt	$10,1 \cdot 10^{-9}$ Amp.
328 „	19,3 „
360 „	30,0 „
368 „	sehr groß

Bei 368 Volt trat Glimmentladung ein, wodurch ein unverhältnismäßiges Anwachsen des Stromes bedingt war. Durch das Auftreffen der Lichtstrahlen auf die Kathode wird das zum Hervorrufen der Entladung nötige Gesamtpotential an dem Rohre herabgesetzt. Tritt durch die Belichtung Entladung ein, so findet ein Fallen des Gesamtpotentials statt.

Es sind demnach drei Potentiale streng zu unterscheiden. Die Spannung, welche hinreicht, ohne jede äußere Hilfe die Entladung zu veranlassen, diejenige, welche erforderlich ist, um unter der Einwirkung des Lichtes die Entladung hervorzurufen und schließlich das zur Unterhaltung der Entladung nötige Minimumpotential. In der Verzögerungsperiode Minimumpotential bis zum Eintritt der Entladung unter der Wirkung des Lichtes ist der Photoeffekt am größten.

Helium $p = 3 \text{ mm.}$

E	J
193 Volt	$11,5 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$
200 "	16,1 "
203 "	37,0 "
205 "	65,0 "
206 "	sehr groß

Die Glimmentladung trat bei 206 Volt ein.

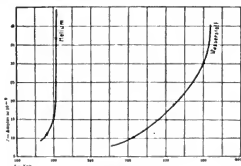


Fig. 4.

Wurden die Versuche in derselben Röhre oft wiederholt, so trat durch die Entladungen eine Zerstäubung des Metalles ein, die Oberfläche desselben verlor ihre konvexe Gestalt und es ging schließlich, von kaum sichtbaren Metallteilchen geleitet, Elektrizität an den Wänden entlang durch das Galvanometer zur Erde. Da das Reinigen eines solchen Rohres ziemlich umständlich ist — die Legierung wird am besten mit Alkohol fortgeschafft — und auch selten vollständig gelingt, weil das Glas bei den Entladungen stets angegriffen wird, so wurden

weitere Versuche mit einfacheren Röhren angestellt. Die Beleuchtung erfolgte erst von außen durch eine Bogenlampe, deren Strahlung aber so starken Schwankungen unterworfen war, daß die Messungen verworfen werden mußten. Die Strahlung einer gut eingebrannten Nernstlampe erwies sich, wie mit den Photozellen leicht festgestellt werden konnte, während mehrerer Brennstunden als konstant. Die Versuchsröhren erhielten nun die Gestalt der früher von Elster und Geitel angegebenen Photozellen und konnten in der oben beschriebenen Weise ohne Schwierigkeiten hergestellt werden. Bei dieser Beleuchtung, wobei die ultravioletten Strahlen ausgeschlossen waren, blieb trotzdem der qualitative Verlauf des Photostromes der gleiche, was zu erwarten war, nachdem Elster und Geitel nachgewiesen haben, daß die Alkalimetalle das Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit im sichtbaren Gebiete des Spektrums zeigen.

Die folgenden Tabellen und Kurven geben eine Messung wieder in Wasserstoff und Helium bei einem Drucke von 3 mm und Beleuchtung von außen durch eine Nernstlampe:

Wasserstoff $p = 3$ mm.

Helium $p = 3$ mm.

<i>E</i>	<i>J</i>	<i>E</i>	<i>J</i>
77,8 Volt	$4,6 \cdot 10^{-9}$ Amp.	52,0 Volt	$40,0 \cdot 10^{-9}$ Amp.
125,0 "	6,8 "	56 "	49,3 "
222,0 "	18,4 "	61 "	63,0 "
290,0 "	32,7 "	72 "	88,8 "
318 "	39,6 "	79 "	101,0 "
356 "	56,1 "	85 "	124,0 "
389,0 "	75,9 "	102 "	162,0 "
459 "	148,6 "		
473 "	172,5 "		
485 "	192,3 "		

Aus diesen Kurven (vgl. folg. Seite) geht hervor, daß bei Spannungen zwischen 40 und 110 Volt im Helium ein größerer Photostrom hervorgerufen wird, als durch die gleiche Lichtquelle im Wasserstoff unter demselben Druck. Nähert sich die an die Kathode angelegte Spannung der zur Einsetzung der Glimmentladung erforderlichen, so findet — wie schon oben

erwähnt wurde — ein starkes Ansteigen des lichtelektrischen Effektes statt. Eine ganz entsprechende Erscheinung hat H. Kreusler¹⁾ beschrieben. Er fand, daß die Metalle in der Nähe des Funkenpotentials eine besonders große lichtelektrische Empfindlichkeit hesitzen. Seine Kurven zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die hier gefundenen.

Bei dem hier benutzten Rohre trat die Entladung im Wasserstoff hei etwa 490 Volt ein, wobei der Strom verhältnis-

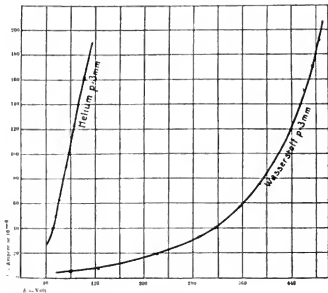


Fig. 5.

mäßig sehr groß wurde. Bei dem auf p. 387 beschriebenen Versuche trat die Glimmentladung hei 368 Volt ein. Der scheinbare Widerspruch wird erklärt durch die verschiedenen Dimensionen beider Röhren und dadurch, daß im zweiten Falle hei der Außenbeleuchtung ein großer Teil der wirksamen Strahlen abgehalten wird, wodurch die Verzögerungsperiode eine Verlängerung erfährt.

1) H. Kreusler, Inaug.-Dissert. Berlin 1901; Ann. d. Phys. **6**. p. 398. 1901; vgl. auch E. v. Schweidler, Wien. Ber. **108**. p. 273. 1899.

7. *Messungen des Photoeffektes in Argon und in Helium.*

R. J. Strutt¹⁾ hat für das normale Kathodengefälle in Argon die Werte gefunden:

an Platin	167 Volt
„ Aluminium	100 „

In Helium wurde gefunden:

an Aluminium	141 Volt (Defregger)
„ Platin, blank	226 „ (Strutt)
„ „ „	160 „ (Defregger)
„ „ platinirt	168 „ „

Ans den am Platin in Helium und Argon gemessenen Werten läßt sich ein Schluß auf die Größe des Photoeffektes in diesen Gasen nicht ziehen. Dagegen weisen die am Aluminium gefundenen Werte einen großen Unterschied auf. Bestätigt sich die Vermutung, daß auch für die stark lichtelektrisch empfindlichen Metalle, insbesondere für die K-Na-Legierung, das Kathodengefälle im Argon kleiner ist als im Helium, so steht für den Hallwachseffekt im Argon ein noch größerer Wert zu erwarten, als er im Helium gefunden wurde.

Da die von Strutt und Defregger gefundenen Werte für das Kathodengefälle an Platin in Helium einen erheblichen Unterschied zeigen, so wurde die Messung dieses Wertes in dem nach der oben angegebenen Weise gereinigten Helium wiederholt. Als Kathode diente ein auf Hochglanz polierter Platindraht von 2 mm Durchmesser und 60 mm Länge in einem Rohre von 20 cm Länge und 30 mm lichter Weite. Der Abstand der Sonde von der Kathodenspitze betrug 4—5 mm. Als Anode diente ein 1,5 mm starker Aluminiumdraht. Der positive Pol einer Hochspannungsbatterie wurde an die Aluminiumelektrode gelegt, die Platinkathode wurde unter Einschaltung eines Telefons geerdet. Die Sonde aus dünnem Platindraht, der bis auf eine kurze Spitze mit einer Glashaut überzogen war, wurde mit dem Quadrantelektrometer verbunden. Die Sonde konnte durch eine Wippe sowohl mit dem einen wie dem anderen Quadrantenpaare in Verbindung gesetzt werden, während das jeweilig unverbundene Quadrantenpaar und die Elektrometernadel zur Erde abgeleitet waren.

1) R. J. Strutt, l. c.

Als Mittelwert der ausgeführten Messungen ergab sich
165 Volt.

Der von Defregger am blanken Platin gefundene Wert ist 160 Volt. Der Unterschied gegen den hier gefundenen rührt vielleicht daher, daß das von Defregger benutzte Helium argonhaltig¹⁾ war. Eine Stütze für den hier gefundenen Wert ist darin zu sehen, daß sich im Laufe dieser Untersuchung für das Kathodengefälle von Platin in Argon ein kleinerer Wert ergab als im Helium. Jedenfalls ist der Struttische Wert (226 Volt) nicht haltbar.

Defregger hatte schon einen Teil der Struttischen Versuchsbedingungen wiederholt. Um sie vollständig zu reproduzieren, wurde das Gas nicht aus Cleveit, sondern auch aus brasilianischem Monazitsand²⁾ entwickelt; aber noch bei deutlich unreinem Gase ergab sich schon der Wert 180 Volt, und bei reinem Gase steht ein noch niedrigerer Wert zu erwarten.

8. *Reinigung des Argons.* Zur Bereitung des Argons stand ein Gemisch dieses Gases mit Stickstoff zur Verfügung. Dieses etwa 40—50 Volumprocente Argon enthaltende Gasgemisch war von Edgar Meyer³⁾ nach der von Prytz⁴⁾ angegebenen Methode hergestellt. Zur Reinigung des Gases diente metallisches Calcium und die Entladung in dem Meyschen K-Na-Legierungsrohre. Das Gas wurde zunächst in eine an den Behälter *M* (vgl. Fig. 2) der Quecksilberpumpe angeschmolzene 4 cdm fassende Glaskugel gepumpt, von wo aus es nach Bedarf durch einen Hahn *10* nach *M* gelassen werden konnte. Zwischen *X* und *Y* wurde mittels zweier mit Federn zusammengehaltenen Schliffe ein Glührohr aus Hartglas eingefügt. Das Rohr war innen mit $\frac{1}{2}$ mm Kupferblech in doppelter Lage ausgefüttert. Das Calcium wurde teils als Feil-, teils als feine Drehspäne in das Rohr hineingebracht. Die Kupferfütterung erwies sich als unerläßlich, da ohne sie die vom Metalle angegriffenen Rohre beim Abkühlen regelmäßig sprangen. Das

1) R. Defregger, l. c.

2) Hr. Dr. O. Knoefler in Plötzensee stellte dem Institut den Monazitsand in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle danke.

3) Edg. Meyer, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 6. p. 24. 1904.

4) P. K. Prytz, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 5. p. 206. 1903.

Knpferblech wurde vor dem Einziehen sauber gereinigt und ansgeglüht. Während das Calciumrohr und die Röhre *G* langsam erhitzt wurden, wurde mit der Sprengelschen Pumpe das aus dem Calcium frei werdende Gas — besonders H_2 — weggepumpt. Es dauerte oft mehrere Stunden, ehe es gelang, das Metall vollkommen gasfrei zu bekommen. Dann erst wurde Gas in *M* hineingelassen und konnte von dort aus mehrere Male über die Reinigungsmittel gepumpt werden, wobei beim ersten Übergang über das Calcium die Volumverminderung beträchtlich war. Das so gereinigte Gas wurde in den Behälter *M* zurückgepumpt und gelangte von dort in das Le- gierungsrohr. Dort wurde die Entladung eines kräftigen In- duktors so lange hindurchgeführt, bis alle dem Argon nicht angehörigen Linien aus dem Spektrum verschwanden. Die Dewarsche Methode, mit Hilfe der durch flüssige Luft ab- gekühlten Holzkohle das Gas zu reinigen, ist nicht anwendbar, da das Argon selbst von der Kohle zu stark absorbiert wird.

9. *Messung des Kathodengefülles der K-Na-Legierung in Argon.* Bei der Glimmentladung an der Alkalielektrode in Argon waren die geringe Dicke der negativen Glimmschicht und der große Faradaysche Raum besonders auffällig. Die geringe Dicke ließ schon vor der Messung auf einen kleinen Wert des Kathodengefülles schließen.

Die negative Glimmschicht hatte eine bläuliche, fast violette Farbe und war kaum 1,5 mm dick. Die positive Lichtsäule füllte fast zwei Drittel der Länge des Entladungsrohres aus. Die Anode war von einer dünnen schwach rosa gefärbten Glimmschicht umgeben. War die Oberfläche der Legierung spiegelblank und konvex, so ging die Entladung von der Mitte der Kathode aus; erst wenn die Legierung anfang, ihre konvexe Oberfläche zu verlieren, um an den Glaswänden emporzusteigen, kroch auch das negative Licht an die Glaswand. Eine hierbei etwa stattfindende Änderung des Wertes für das Kathoden- gefälle konnte nicht festgestellt werden.



Fig. 6.

Die Messungen wurden unter Drucken von 4—6 mm aus- geführt bei einem Sondenabstande, der 6—8 mm betrug. Es wurden die Werte gefunden in Volt 67, 63, 60, 63, 62,2.

Als Mittel hieraus ergab sich der Wert
63 Volt.

Bei dieser Entladung trat im negativen Glimmlicht sehr deutlich die Natriumlinie hervor.

10. *Messung des Kathodengefälles an Platin in Argon.* Da aus den von Strutt und Defregger gemessenen Werten für das Kathodengefälle an Platin in Argon und Helium nicht deutlich hervorgeht, daß in Argon das Gefälle kleiner ist als im Helium und sogar gegen den oben gefundenen Wert (165) größer zu sein scheint, wurden die Messungen wiederholt. Es war dieses auch schon aus dem Grunde erforderlich, weil der von Strutt in Argon gemessene Wert an einer plattenförmigen Kathode gemessen war, während die Messungen in Helium an einer drahtförmigen stattgefunden hatten. Vergleichende Messungen zwischen draht- und plattenförmigen Elektroden sind nicht ausgeführt. Strutt hatte darum eine plattenförmige, die ganze lichte Weite des Entladungsrohres ausfüllende Kathode gewählt, weil bei einer drahtförmigen die positive Lichtsäule an das negative Glimmlicht heranreichte und es auch teilweise umhüllte, wodurch das Gefälle erhöht wurde. Es gelang, diese Störungen dadurch zu umgehen, daß die Stromstärke auf das äußerste Maß verringert wurde. Bei geringer Stromstärke bildet sich ein deutlicher Faradayscher Raum aus. Wird die Stromstärke vergrößert, so nähert sich die positive Lichtsäule der Kathode. Berührt das positive Licht das negative, oder ragt es über dasselbe hinaus, so tritt oft die von Strutt¹⁾ beobachtete Erscheinung auf: Das Ende des positiven Lichtes schwankt an dem negativen hin und her oder rotiert ziemlich schnell um dasselbe herum.

Die gefundenen Werte sind

163, 167, 160, 161 Volt.

Das Mittel ist 163 Volt. Dieser Wert weicht nur unerheblich von dem Struttischen (167) ab.

11. *Ausführung der Messung des Photoeffektes in Argon und in Helium.* Die Kontrolle der äußeren Verhältnisse (Lampe,

¹⁾ R. J. Strutt, l. c.; vgl. auch M. Toepler, Abh. Isis. Dresden 1898.

Oberfläche) geschah bei diesen Messungen, die sonst auf die gleiche Art und Weise ausgeführt wurden wie im ersten Teil beim Wasserstoff und Helium, dadurch, daß der Hallwachs-effekt im Vakuum mit zum Vergleich herangezogen wurde. Es wurde zuerst die Charakteristik der Entladung im Vakuum festgestellt, dann im Helium, nach dem Auspumpen dieses Gases wieder im Vakuum, hierauf im Argon und nochmals im Vakuum. Waren die Gase gut gereinigt, was durch halbstündige Induktorentladung in einer mit K-Na-Legierung versehenen Beiröhre (vgl. Fig. 1) erreicht wurde, so wurde auch durch mehrmaliges Wechseln der Gase in der Zelle die Oberfläche der Legierung nicht getrübt. Die Vakuumkurve blieb dann innerhalb 4—5 Stunden, die zu einer derartigen Messung nötig waren, innerhalb der Beobachtungsfehler die gleiche, was auch die Konstanz der Nernstlampe bestätigte.

Um ein möglichst hohes Vakuum zu erhalten, wurde die lichtelektrische Zelle erst soweit wie möglich mit der Sprengel-schen Quecksilberpumpe ausgepumpt und hierauf noch mit dem mit Holzkohle gefüllten Gefaße *P*, das durch flüssige Luft abgekühlt war, in Verbindung gesetzt.

Da im Bereich der in Argon hier ausgeführten Messungen der Photoeffekt mit wachsendem Druck zunimmt, läßt die folgende Messung einen Vergleich der Empfindlichkeit in Argon und in Helium zu.

Helium $p = 1,5$ mm.Argon $p = 1$ mm.

<i>E</i>	<i>J</i>	<i>E</i>	<i>J</i>
40,8 Volt	$3,2 \cdot 10^{-9}$ Amp.	108,6 Volt	$4,6 \cdot 10^{-9}$ Amp.
75,2 "	3,7 "	173,5 "	9,2 "
184,2 "	13,8 "	212,3 "	13,8 "
259,8 "	46,5 "	229,6 "	14,4 "
284,8 "	57,5 "	256,2 "	27,6 "
309,4 "	94,3 "	281,9 "	39,1 "
330,2 "	163,3 "	292,6 "	55,2 "
344,5 "	259,9 "	317,7 "	96,6 "
		341,9 "	284,4 "
		346,2 "	303,6 "
		365,8 "	Glimmentladung

Argon $p = 2$ mm.

E	J
130,3 Volt	$2,3 \cdot 10^{-9}$ Amp.
250,8 „	19,1 „
314,6 „	144,0 „
319,8 „	183,2 „
327,2 „	267,3 „
330,1 „	306,8 „

Den Verlauf der Abhängigkeit des Photostromes von der Spannung zeigen deutlich die mit diesen Werten gezeichneten Kurven.

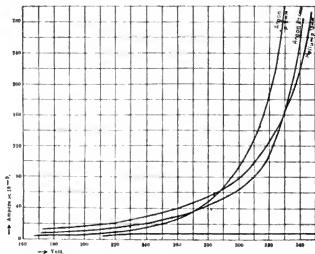


Fig. 7.

Aus diesen Kurven geht hervor, daß bei höheren Potentialen im Argon, für niedrigere im Helium eine größere lichtelektrische Empfindlichkeit erreicht wird. Die zu dieser Messung gehörige Vakuumkurve¹⁾ zeigt den Charakter der Sättigungskurven, wie E. v. Schweidler²⁾ sie in einer Kaliumzelle festgestellt hat.

1) In der Fig. 7 ohne besondere Bezeichnung.

2) E. v. Schweidler, Physik. Zeitschr. 4. p. 136. 1902.

12. *Ergebnisse.* 1. Die lichtelektrische Empfindlichkeit der K-Na-Legierung in molekularem Verhältnis ist bei den für die Kathodengefällemessungen in Betracht kommenden Drucken im Helium größer als im Wasserstoff. Dies gilt auch, wenn die ultravioletten Strahlen der Lichtquelle ausgeschlossen werden.

2. Der von Strutt gefundene Wert des Kathodengefälles an Platin in Helium ist nicht haltbar.

Strutt fand 226 Volt
Defregger fand . . 160 „
Es wurde hier gefunden 165 „

3. Der von Strutt gemessene Wert des Kathodengefälles an Platin in Argon konnte annähernd bestätigt werden.

Strutt fand 167 Volt
Es wurde hier gefunden 163 „

4. Für das Kathodengefälle der K-Na-Legierung in Argon (63) wurde ein kleinerer Wert gefunden als für dasselbe Metall in Helium (78,5).

5. Für höhere Spannungen ist die lichtelektrische Empfindlichkeit der K-Na-Legierung im Argon größer als im Helium. (Bei den für die Kathodengefällemessungen in Betracht kommenden Drucken.)

Der Parallelismus zwischen der Größe des lichtelektrischen Effektes und dem Kathodengefälle hat sich in den untersuchten Fällen bestätigt. Ein direkter Zusammenhang konnte noch nicht sicher festgestellt werden, doch sollen darüber noch weitere Versuche angestellt werden.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Für die Anregung zu den Untersuchungen habe ich Hrn. Geheimrat Warburg, für stetiges Interesse und Ratschläge ebendiesem, sowie Hrn. Prof. Drude, für liebenswürdige Hilfe Hrn. Dr. H. Starke zu danken.

Berlin, Physikal. Inst. d. Universität, August 1905.

(Eingegangen 11. April 1906.)

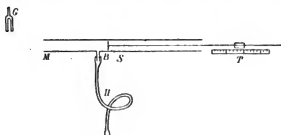
**11. Über Schallgeschwindigkeitsmessungen
mit der Resonanzröhre;
von A. Kaldhne.**

Von den indirekten Methoden der Schallgeschwindigkeitsmessung, die auf Bestimmung der Wellenlänge mittels Interferenz beruhen, ist die Methode der Resonanzröhre zwar verhältnismäßig oft angewandt worden, hat aber trotzdem in den Anwendungen noch nicht den Grad der Vollendung erreicht, deren sie fähig ist. Angegeben und zuerst benutzt wurde sie von Quincke¹⁾, der auch die verzweigte Interferenzröhre eingeführt hat, die vor kurzem von Schulze²⁾ in modifizierter Form zu Messungen in sehr engen Röhren angewandt worden ist. Während diese die Interferenz zweier fortschreitender Wellenzüge benutzt, welche die beiden Schenkel der Röhre durchlaufen haben, werden bei jener in einer geraden Röhre durch Reflexion an einem verschiebbaren Stempel stehende Wellen erzeugt. Durch Verschieben dieses Stempels läßt sich die Länge der schwingenden Luftsäule und damit ihr Eigenton ändern. Wird außen vor der Mündung ein einfacher Ton erzeugt, so schwingt die Luftsäule infolge von Resonanz am kräftigsten mit, wenn dieser Ton mit dem Eigenton der Luftsäule übereinstimmt. Verändert man die Länge der Luftsäule um ein vielfaches der Halbwellenlänge, so erhält man jedesmal wieder Resonanz, was sich durch ein plötzliches starkes Anschwellen des Tones kundtut, wenn man mit dem Stempel in die Nähe der Resonanzlage kommt. In der Mitte zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Tonmaxima liegt ein im allgemeinen weniger gut ausgeprägtes Minimum, das jedoch unter Umständen ebenso zur Einstellung benutzt werden kann. Die

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 190. 1866.

2) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. 13. p. 1060. 1904.

Schwingungen der Luftsäule werden durch eine seitliche Öffnung in der Röhrenwand mittels eines kurzen Rohrstückes und Kautschukschlauches zum Ohr geleitet. Der Apparat hat demnach die in beistehender Figur gezeichnete Form.



R ist die Resonanzröhre mit dem Hörrohr *H*, *S* der Stempel, dessen Verschiebung an der Skala *T* abgelesen wird, *G* die Schallquelle.

In dieser Form ist die Methode von Schneebeli¹⁾, Seebeck²⁾, Low³⁾ und von mir⁴⁾ selbst benutzt worden. Außer dieser „Resonanzröhre“ hat Quincke⁵⁾ später eine „Interferenzröhre“ als akustisches Thermometer beschrieben, die sich von jener dadurch unterscheidet, daß der Boden der Röhre nicht verschiebbar, sondern fest ist, und daß man die Lage der durch Interferenz entstehenden Maxima und Minima durch ein von vorn eingeführtes Hörrohr bestimmt, dessen Ende bis zu der betreffenden Stelle vorgeschoben wird. Bei dieser Anordnung, die von Stevens⁶⁾ zu Messungen bei hoher Temperatur benutzt worden ist, hat man also ebenfalls durch Reflexion erzeugte stehende Wellen, aber man muß im allgemeinen auf Ausnutzung der Resonanzwirkung verzichten, da die Länge der Luftsäule festgegeben und deshalb nur für bestimmte Töne Resonanz vorhanden ist. Die Methode erfordert größere Dimensionen und läßt sich auf enge Röhren nicht anwenden.

- 1) Schneebeli, Pogg. Ann. 136. p. 296. 1869.
- 2) A. Seebeck, Pogg. Ann. 139. p. 104. 1870.
- 3) J. W. Low, Wied. Ann. 52. p. 641. 1894.
- 4) A. Kalähne, Ann. d. Phys. 11. p. 225. 1903.
- 5) G. Quincke, Wied. Ann. 63. p. 66. 1897.
- 6) E. H. Stevens, Ann. d. Phys. 7. p. 285. 1902.

Da keine Tonverstärkung durch Resonanz eintritt, so muß die Schallquelle, gewöhnlich eine Stimmgabel, sehr kräftig und lange schwingen, damit man genügend scharf einstellen kann. Aus diesem Grunde ist es jedenfalls sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, hohe Töne zu benutzen, da auch die besten Stimmgabeln mit hohen Schwingungszahlen ziemlich rasch abklingen. Dieser Übelstand macht sich bei der Resonanzröhre weniger bemerkbar, weil dort infolge der Resonanz die Schwingungen sich länger erhalten und schon geringere Intensität ausreicht.

Die Anwendung hoher Töne mit kurzen Wellenlängen ist unter Umständen nötig, wenn die Dimensionen der Apparate gewisse Grenzen nicht übersteigen dürfen; sie ist also jedenfalls erwünscht, wenn Messungen bei hoher oder tiefer Temperatur gemacht werden sollen, da es leichter ist einen kleinen Apparat gleichmäßig zu erhitzen oder abzukühlen als einen großen. Aus diesem Grunde habe ich seinerzeit versucht mit Schwingungszahlen von mehr als 1000 pro Sekunde zu arbeiten, indem ich einen der Obertöne benutzte, welche in den Schwingungen einer durch einen elektrischen Saitenunterbrecher erregten Telephonmembran enthalten sind. Damit bin ich bis zu Schwingungen von etwa 8000 pro Sekunde gelangt, während die früheren Beobachter mit Stimmgabeln bis zu höchstens 1024 gekommen sind. Doch ist diese Art zu beobachten nicht bequem und kann immer noch zu Fehlern führen, da es schwierig ist, die zahlreichen Obertöne voneinander zu trennen und die nicht gewünschten samt dem Grundton genügend zu schwächen oder ganz auszulöschen, was am besten durch ein in den Hörschlauch eingeschaltetes gabelförmiges Interferenzrohr geschieht. Es ist deshalb als ein großer Fortschritt zu bezeichnen, daß man reine Töne wenigstens bis zu 4000 Schwingungen aufwärts mit Stimmgabeln erzeugen kann, die so langsam abklingen, daß man mit genügender Schärfe auf die Maxima bez. Minima einstellen kann. Die Halbwellenlänge der höchsten mir zur Verfügung stehenden Gabel beträgt in Luft bei 16° C. ungefähr 4 cm und, wie die unten mitgeteilten Messungen zeigen, erhält man bei Messung dieser Länge leicht eine Genauigkeit von $\frac{1}{2}$ Proz., die sich noch erheblich steigern läßt, wenn man mehrere Halbwellen mißt. Die Stimmgabeln

sind aus der Stahlwarenfabrik von Weisbach in Mehlis (Thüringen) bezogen, die dieselben speziell für Ohrenuntersuchungen anfertigt. Ich habe mit diesen verbesserten Hilfsmitteln die früher unterbrochenen Untersuchungen wieder aufgenommen und glaube, daß die Resonanzröhre mit dieser Tonquelle ein ebenso handlicher wie zuverlässiger Apparat zur Messung der Schallgeschwindigkeit ist, mit dem sich eine ganze Reihe von Fragen beantworten läßt. Die Beobachtungen, welche ich bis jetzt gemacht habe, dienen nur zur vorläufigen Orientierung über die beste Form der Ausführung und sind, was die Genauigkeit anbetrifft, noch nicht maßgebend. Vielmehr kann man die Genauigkeit sicher noch viel weiter steigern.

In der gewöhnlich benutzten Anordnung befindet sich die Stimmgabel frei im Ranne vor der Mündung der Resonanzröhre; sie sendet also auch Schallwellen direkt zum Ohr des Beobachters, die störend wirken, wenn sie neben den aus dem Rohr durch den Hörschlauch zugeführten ins Ohr gelangen. Bei der von Stevens angewandten Interferenzröhre war dies ein sehr wesentlicher Übelstand, der nur dadurch vermieden werden kann, daß der Beobachter seinen Kopf in eine der vier Interferenzflächen der Gabel bringt, wo an sich ein Tonminimum herrscht. Bei Anwendung der Resonanzröhre habe ich unter dieser Nebenwirkung niemals zu leiden gehabt. Um aber ganz sicher jede Störung durch direkte Wellen zu beseitigen, habe ich schließlich die Stimmgabel in einen größeren Holzkasten eingeschlossen, dessen eine Seitenwand mit einer Öffnung versehen ist, in welche die Mündung der Röhre hineinragt. Dadurch wird die direkte Ausbreitung des Tones nach außen fast vollständig verhindert und zugleich noch eine Verstärkung desselben in der Resonanzröhre erzielt. Direkte Wellen gelangen so in hörbarer Intensität überhaupt nicht mehr ans Ohr, wovon man sich leicht durch Zuklemmen des Hörschlauches überzeugt, was den Ton vollkommen auslöscht, auch wenn auf stärkste Resonanz eingestellt ist und der aus der Röhre durch den Schlauch kommende Ton unangenehm laut ist. Die Gabel wird mit einer Bleikugel angeschlagen, die an einem Fadenpendel befestigt ist und mittels einer Schnur von außen immer aus gleicher Höhe losgelassen wird.

Der Holzkasten, in dessen Mitte die Gabel ohne Resonanzkasten in einem eisernen Stativ befestigt ist, hat 60 cm Höhe, 35 cm Breite und 38 cm Tiefe, so daß bei hohen Tönen durch Reflexion an den Wänden stehende Wellen mit mehreren Interferenzflächen erzeugt werden, die man mit einem in dem Raum bewegten Hörschlauch leicht feststellen kann. Zwischen der Gabel und der durchbohrten Wand, in welche die Röhre hineinragt, waren 5 Tonmaxima, d. h. Schwingungsknoten zu konstatieren. Es ergab sich nun für die Schärfe der Resonanz und die Genauigkeit der Einstellung als wesentlich, daß die Mündung der Röhre in einem solchen Knoten oder in unmittelbarer Nähe desselben liegt. Sie muß also bei 4 cm Halbwellenlänge entweder in der Ebene der Wand liegen oder um etwa 4 cm, 8 cm etc. nach innen hineinragen. Befindet sich die Mündung gerade dazwischen an einem Schwingungsbauch, so erhält man beim Verschieben des Stempels keine scharf ausgeprägten Maxima mehr. Bekleiden der durchbohrten Wand mit einer dicken Watteschicht, die die Schallwellen absorbiert und keine stehenden Wellen zustande kommen läßt, verschlechtert die Resonanz in der Röhre, Bekleiden der anderen Wände mit Watte erwies sich als einflußlos. Man wird demnach die beste Wirkung erzielen, wenn man glatte Wände nimmt und die Dimensionen des Kastens so wählt, daß sich in ihm kräftige stehende Schwingungen ausbilden, und wenn man weiterhin die Mündung der Resonanzröhre in einen Schwingungsknoten bringt.

Resonanzschärfe und Stärke des Tones, den man durch den Schlauch hört, hängen jedoch außerdem noch von der Lage der Seitenöffnung gegen die Mündung der Röhre ab. Die Entfernung zwischen beiden (in der Figur *MB*) muß nahezu eine Viertelwellenlänge betragen. Ist diese Strecke eine Halbwellenlänge, so sind die Maxima ganz verschwommen und der Ton ist schwach. Diese Erfahrung habe ich bereits bei meinen früheren Messungen gemacht; daß auch die Länge des Hörschlauches von Einfluß ist, wie ich aus den früheren Beobachtungen schließen zu müssen glaubte, habe ich jedoch nicht bestätigt gefunden; vielleicht weil ich diesmal mit viel kürzeren Schläuchen gearbeitet habe. Dagegen ist das Material des Schlauches sehr wesentlich. Ich erhielt z. B., nachdem

ich zunächst mit tieferen Tönen beobachtet und gut ausgeprägte Maxima erhalten hatte, mit 4000 Schwingungen bei unveränderter Anordnung überhaupt keine merkbare Intensitätsänderung, wenn ich den Stempel verschob. Die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung fand ich nach einigem Suchen in dem bis dahin benutzten Kautschukschlauch, dessen Wand für Wellen von 4000 Schwingungen gut durchlässig war. Man konnte dies leicht feststellen, indem man das eine Ende des Schlauches wie gewöhnlich ins Ohr steckte und das andere offen vor die angeschlagene Stimmgabel brachte. Zuklemmen bewirkte bei tieferen Tönen mindestens eine sehr beträchtliche Schwächung des Tones, während es bei dem Ton von 4000 Schwingungen ohne Einfluß war. Die Tonwellen gelangen in diesem Fall hauptsächlich durch die Schlauchwand und nicht durch die kleine Öffnung ins Innere. Diese Eigenschaft fand ich bei allen vorhandenen *weichen* Schläuchen, nur einige hartgewordene zeigten sich undurchlässig und waren brauchbar. Mit diesen sind bei der oben beschriebenen Anordnung (Stimmgabel in Holzkasten, Resonanzröhre ca. 4 cm hineinragend) eine Anzahl Messungen gemacht worden, von denen ich einige mitteile. Auf jedes der beobachteten Maxima wurde zehnmal eingestellt; für das erste und das vierte Maximum hinter dem Hörrohr ergab sich bei 16° C.

1. Maximum	4. Maximum	1. Maximum
324,3 mm	447,0 mm	324,6 mm
25,2	46,7	25,3
25,6	47,1	24,9
25,2	46,7	25,1
25,2	47,5	25,8
24,6	47,4	24,6
25,7	47,8	24,0
26,1	46,1	25,4
25,7	45,8	25,8
25,9	47,2	25,7
Mittel 325,35 mm	446,93 mm	325,12 mm

Hieraus die Entfernung des 1. und 4. Maximums

$$3 \frac{\lambda}{2} = 446,93 - 325,24 = 121,69 \text{ mm.}$$

$$\frac{\lambda}{2} = 40,56 \text{ mm.}$$

Die beiden Mittelwerte für das 1. Maximum differieren um 0,23 mm oder 5,7 Tausendstel der Halbwellenlänge. Bei anderen Reihen wurden zum Teil etwas größere Unterschiede gefunden, höchstens aber 0,4 mm. Die dazwischen liegenden Maxima wurden ebenso bestimmt, wobei sich ergab

	Lage des Maximums	$\frac{\lambda}{2}$
1. Maximum	325,24 mm	40,71 mm
2. „	365,95	40,21
3. „	406,16	40,77
4. „	446,93	

Ähnliche Differenzen erhielt ich auch in anderen Fällen; zwei unmittelbar hintereinander gemachte Beobachtungsreihen ergaben z. B.

1. Maximum	4. Maximum	1. Maximum	4. Maximum
324,63 mm	446,70 mm	324,76 mm	446,75 mm
324,62	—	325,12	—
Mittel 324,625 mm	446,70 mm	Mittel 324,94 mm	446,75 mm

$$\frac{\lambda}{2} = 40,692 \text{ mm.}$$

$$\frac{\lambda}{2} = 40,538 \text{ mm.}$$

Die Differenz beider Werte beträgt 0,15 mm, also 3,7 Tausendstel der Halbwellenlänge. Die Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus diesen Daten ist zurzeit nicht möglich, da die Schwingungszahl der Gabel noch nicht genau bestimmt ist.

Diese Versuche wurden mit einer horizontal liegenden Resonanzröhre aus Messing von 1,15 cm lichter Weite an-

gestellt, in der ein Korkstempel möglichst geräuschlos verschoben wurde. Es ist nicht nötig, daß dieser Stempel dicht schließt und man kann daher die durch Reibung an der Wand leicht entstehenden Töne gut vermeiden. Stellt man die Resonanzröhre vertikal, so kann man statt des festen Stempels eine Flüssigkeit benutzen, deren Niveau durch Heben oder Senken eines durch einen Schlauch mit dem unteren Ende der Resonanzröhre verbundenen Gefäßes geändert werden kann. Die Verschiebung ist dann absolut geräuschlos, aber bei den Einstellungen ist man subjektiver Beeinflussung leichter ausgesetzt, da man während der Einstellung selbst auf die Skala sehen muß, während bei dem festen Stempel die Ablesung erst später ganz unabhängig von der Einstellung selbst erfolgt, die man mit geschlossenen Augen ausführen kann.

Die beschriebene Methode der Resonanzröhre eignet sich wegen ihrer großen Empfindlichkeit auch besonders gut zu Messungen in sehr engen Röhren. Sie ist darin vielleicht sogar der zu Anfang erwähnten, von Schulze beschriebenen Methode der verzweigten Interferenzröhre überlegen. Doch habe ich noch keine Messungen mit Röhren von weniger als 2 mm Weite ausgeführt. Mit zwei Glasröhren von 4 und 2 mm Weite, die vertikal standen und mit Quecksilberstempel versehen waren, konnte ich jedoch bequem noch das 5. Minimum hinter dem Hörrohr bestimmen. Die Maxima waren nicht sehr scharf ausgeprägt, vielleicht wegen nicht ganz richtiger Länge der Mündung vor dem Hörrohr. Die Anordnung war übrigens insofern sehr ungünstig, als die Mündung der vertikal stehenden Resonanzröhren außen vor der Öffnung des die Gabel umschließenden Kastens stand, wobei in die Resonanzröhre nur ein kleiner Teil der von der Gabel ausgesandten Schallenergie hineingelangte. Besser wurde dies durch Aufsetzen eines Schalltrichters auf die Mündung der Resonanzröhre, der sich bis zu der Größe des Loches in der Kastenvand erweiterte und so die ganze aus dem Kasten austretende Schallenergie in die Röhre leitete. Vielleicht kann man durch weitere Vergrößerung dieses Trichters genügende Intensität auch in ganz engen Röhren unter 1 mm Durchmesser erhalten, bei denen die Schulzesche Methode bisher versagt hat.

Die Lage der Minima in den beiden Röhren ergab sich bei ziemlich roher Bestimmung zu

Lage des Minimums	λ 2
21 mm	40
61	41
102	40
142	41
183	

Die Halbwellenlänge ist also kaum von derjenigen in dem 1 cm weiten Messingrohr verschieden. Genauere Messungen sollen folgen.

Heidelberg, Physikalisches Institut der Universität,
im März 1906.

(Eingegangen 13. April 1906.)

**12. Über Beziehungen
zwischen der Zug- und Druck-Festigkeit;
von L. Bergfeld.**

Trotz der großen technischen Bedeutung der Metallprägung begegnet man noch vielfach widersprechenden Ansichten über das Verhalten der Materialien bei ihrer Pressung.

Es sind zwar Versuche zu einer gesetzmäßigen Darstellung dieses Vorganges bekannt, doch decken sich diese Funktionalausdrücke nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen mit der Wirklichkeit und versagen völlig nach Überschreitung derselben. Hier ist in erster Linie die Formel von Bauschinger¹⁾ zu erwähnen:

$$K = \left(\alpha + \beta \frac{\sqrt{f}}{h} \right) \sqrt{\frac{Vf}{u}},$$

für Prismen, bei denen $h \leq 5a$, sofern $a = \sqrt{f}$, wenn

f = Querschnitt des Prismas in cm^2 ,

u = Umfang „ „ „ cm ,

h = Höhe „ „ „ „ „

K = Bruchbelastung in kg/cm^2 ,

α und β Konstante, bestimmt durch die Art des Materials.

Diese Gleichung sollte eine ältere von Wöhler ersetzen, welche den Vorgang des Zerdrückens als eine Art halbseitlicher Abschiebung darzustellen suchte. Der gewöhnlichen Auffassung, als ob die Druckfestigkeit einfach ein inverses Multiplum der Zugfestigkeit sei, widerspricht besonders Bach²⁾, der unter anderem die Belastung maß, durch welche Gußbleizylinder von verschiedenen Höhen zur beginnenden seitlichen Ausweichung gebracht werden und für eine gesetz-

1) J. Bauschinger, Mitteilungen aus dem mechanisch-technischen Laboratorium der königl. polytechn. Schule in München. 6. Heft.

2) C. Bach, Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure. 1885.

mäßige Darstellung dieses Vorganges die Forderung aufstellte, daß sie die Druckfestigkeit als Funktion der Höhe geben müsse.¹⁾ Eine dementsprechende Formel soll nun hierunter abgeleitet und ihre Brauchbarkeit an den Ergebnissen mannigfach variiert Zerpressungsversuche geprüft werden.

Um die Resultate praktischer Versuche über ein solches Fließen der gemeinhin „fest“ genannten Metalle einer exakten Berechnung zugänglich zu machen, mußten die Fehlergrenzen, die bei verschiedenen an sich geringfügigen Ursachen unverhältnismäßig groß sind, nach Möglichkeit eingeschränkt werden. Während die Messungen von Bach²⁾ bei Untersuchung der Druckfestigkeit an Gußbleizylindern sich z. B. in dem Falle des hier besonders in Frage kommenden Körpers mit kleiner Höhe darauf beschränkten, daß derselbe noch nicht ausweicht bei einer Einheitsbelastung von 100 kg, während bei 150 kg ein seitliches Abfließen des Materials beobachtet wurde, fand im folgenden die Methode Verwendung, den Zylinder mit wachsendem Drucke bis mindestens zum Maximum der Ausbauchung sehr langsam zu zerpressen und dann nach einem festen Maximaldrucke bei gemessener Zeit und einem bestimmten Minimaltempo der schließlichen Ausweichung, zu dem sie als Differenzbewegung proportional dem jeweils überschüssigen Drucke — nicht dessen Wurzel — herabsinkt³⁾, die resultierende Gleichgewichtsfigur zu untersuchen. Auch wurden die möglichen Fehlerquellen auf den Grad ihrer Einwirkung hin untersucht.

Der vorliegenden Abhandlung liegt die Auffassung von Quincke⁴⁾ zugrunde, welche die Annahme einer eigentlich starren Materie ausschließt. Alle Substanzen müssen auch bei Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes schlechtweg als

1) C. Bach, Elastizität und Festigkeit, 3. Aufl., p. 157.

2) C. Bach, Die Maschinenelemente, 9. Aufl., Stuttgart 1903, p. 100.

3) So zeigte z. B. ein Bleizylinder für $r = 2,43$ und $b = 1,09$, entsprechend einer Totalfestigkeit von 5830 kg, belastet mit 6600 kg, also 770 kg Überdruck, eine Längendilatation pro Minute von 0,7 Proz.; bei gleicher Belastung für $r = 2,5$ und $b = 1,03$, also 270 kg Überdruck eine solche von 0,23 Proz.

4) Man vgl. u. a. G. Quincke, Eis, Eisen und Eiweiß. Heidelberg 1906, bei C. Winter.

klebrige Flüssigkeiten angesehen werden. Verunreinigungen der Substanz fügen sich beim Erstarren zu seifenschäumähnlichen Wänden, welche, schwerer erstarrend als das eingeschlossene reinere Material, auch scheinbar fest doch nur eine öltartige Flüssigkeit darstellen, deren Oberflächenspannung gegen jenes in dem Bestreben, die gemeinsame Grenze möglichst zu verkleinern, als der eigentliche Bildner der inneren Form, der Struktur, aufzufassen ist. Diese innere Oberflächenspannung hat auch für das Festigkeitsproblem wesentliche Bedeutung.

Die größere Fließbarkeit der Schaumwände wird deren Gestaltungskraft auch bei einer Rückbildung geltend machen, sobald der Druck entspannt wird, d. h. die Elastizität vermehren. Die innere Oberflächenspannung verstärkt ebenso die eigentliche Festigkeit. Auch starker Druck wird im allgemeinen die Fließbarkeit heinträchtigen, doch müßte man für Metalle, die sich beim Schmelzen kontrahieren, mit einer verminderten oder selbst negativen Zunahme der Festigkeit rechnen.

Nun sollen im folgenden meist chemisch reine Metalle untersucht werden, wenn auch dieser Begriff wohl immer nur ein relativer bleiben wird. Denn auch das reinste Material erweist sich vor der strengsten physikalischen Prüfung als nicht homogen. So zeigte Quincke¹⁾, welch bedeutende, für jedes Material charakteristische innere Gestaltungskraft Verunreinigungen von nur drei milliontel Prozent betätigen. Indessen dürfen die hier als chemisch rein bezeichneten Materialien ohne merklichen Fehler für den eigentlichen Gegenstand vorliegender Untersuchung als homogen betrachtet werden, denn die Fälle, in denen die Quinckeschen Schaumwände merklicher in Wirkung treten, folgen anderen Gesetzen, die eine selbständige Bearbeitung erfordern, deren Entwicklung sich noch nicht absehen läßt.

Von dem landläufigen Begriffe der Zugfestigkeit, die im folgenden kurzweg F genannt werde, muß hier, um ihr eine einfache Funktionalbeziehung zu der Zeit zu erteilen, eine kleine Abweichung dadurch vorgenommen werden, daß man

1) G. Quincke, Ann. d. Phys. 18. p. 28. 1905.

den charakteristischen Zug für die Zerreißung nicht wie gewöhnlich unter Atmosphärendruck mit momentaner Einschnürung an einem einzigen Punkte, sondern unter dem Drucke F pro cm^2 überall gleichmäßig erfolgen läßt. Dann entspricht F etwa den bekannten Zugfestigkeiten gehmmelter, gewalzter oder gezogener Metalle.

F seien demnach diejenigen gleichen und entgegengesetzten Zugkräfte, welche eine immer nur normal zu den ursprünglichen Flächen eines Wfels von 1 cm^3 , allseitig gegen dessen Inneres gerichtete Einheitskraft F an zwei ausgewählten gegenüberliegenden Flächen des Wfels gerade aufheben und dadurch in der Richtung des Zuges eine Verlängerung des Wfels um $\frac{1}{8}$ Proz. seiner Kantenlänge innerhalb einer Minute bewirken.

Die Messungen wurden vorgenommen in einem soliden Keller, ca. 80 m von der Straße und fern von Maschinenbetrieb. Die elastischen Nachwirkungen sind für die Resultate unwesentlich.

Die Ableitung der nun zu entwickelnden Zerpressungsformel erfordert zunächst eine

Vorbetrachtung.

Ein homogenes, nachgebendes Material sei von zwei als starr vorgestellten parallelen, ebenen Wänden eingeschlossen, an denen es fest haften soll. Diese stehen senkrecht zur Zeichenebene und schneiden dieselbe in Fig. 1 in r . Der Abstand der Wände betrage $2b$,

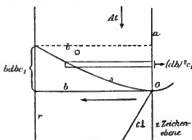


Fig. 1.

so daß $0a$ in der Mitte zwischen beiden liegt. Ein Druck: At pro cm^2 drücke das ursprünglich unterhalb b_0 beginnende nachgebende Medium abwärts, das hier-nach seine obere Begrenzung in der parabolischen Kurve s findet. Ein Ausweichen der Masse nach der Dimension c

senkrecht zur Zeichenebene werde durch eine Begrenzung ohne Reibungswiderstand verhindert. Dann ist offenbar die Dehnungs-

beanspruchung von s abgesehen von c für jedes b gleich $At \cdot b$. Ist diese Senkung unmerklich klein, so bleibt die dieser Dehnung entsprechende Kontraktionsschwächung normal zu s unmerklich, ebenso verschwindet die Bieigungsarbeit gegen die Dehnungsarbeit als Differential höherer Ordnung. Belege ich nun s mit kugelartigen differentialen Elementen, die zur Vereinfachung in der Zeichenebene durch die Quadrate 1, 2 der Fig. 2 vorgestellt seien, so entspricht der Horizontaldehnung ($\delta s \cdot ds$) die gleiche Vertikalverkürzung durch Kontraktion,

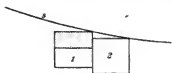


Fig. 2.

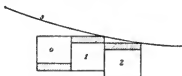


Fig. 3.

welche den Schwerpunkt des Elementes 1, mithin das ihm adhärierende Nachbarelement 2 an s um $(\delta b \cdot db)/2$ senkt. Da nun die Kontraktion des 1. Elementes — und aller vertikal darunter liegenden — als gleiche Gegenwirkung dieser Senkung der Elemente 2 aufzufassen ist, so erfolgt Gleichgewicht bei nochmaliger Senkung der Elemente 2 um $(\delta b \cdot db)/2$ (Fig. 3). Während nun (2) die Schraffur oben verliert, nimmt anderseits (0) um die Schraffur unten ab, was sich kompensiert. Der Weg von $Atbc$ zur Senkung der dem zugehörigen b entsprechenden vertikalen Elementreihe ist also $(\delta b \cdot db) \cdot c_1$.

Da nun der Dehnung von ds nur die Kontraktion in der Zeichenebene entspricht, aber die koordinierte Kontraktion in c fehlt, so wird die Festigkeit pro cm^2 : F nur zur Hälfte beansprucht, bez. F legt in der Zeiteinheit nur die Hälfte des bei seiner Definition geforderten Weges zurück. Die Beziehung zwischen Wirkung und Gegenwirkung lautet also:

$$\frac{1}{2} c \cdot F \cdot r \cdot (\delta s \cdot ds) \cdot c_1 = c \cdot At \cdot b \cdot (\delta b \cdot db) \cdot c_1;$$

zweimalige bestimmte Integration, beiderseits bis zum b der Hauptsummation, ergibt:

$$(1) \quad F \cdot r = \frac{1}{2} At \cdot b.$$

Das Ergebnis ist schon a priori einleuchtend. Man kann

zu demselben auch auf elementarem Wege gelangen, wenn man in Fig. 4 die Schraffur als Summe der Effekte von $A t$

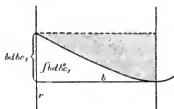


Fig. 4.

betrachtet und auf der anderen Seite die Dehnungskomponenten parallel r einsetzt.

Ableitung der Hauptformel.

Fig. 5 entspricht einem Rotationskörper um die Achse AB . Bezeichnungen gemäß Fig. 1. Es bedeute:

$$P = (A t_{\text{mittel}}) r^2 \pi = \text{Totalbelastung.}$$

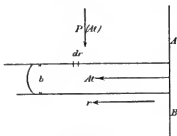


Fig. 5.

1. Innere Reibung ohne Rücksicht auf die Dehnung.
Aus Gleichung (1) folgt:

$$2 F \delta r = A t_1 \delta b.$$

Nun ist offenbar:

$$2 r \pi d r \cdot A t = - d P;$$

ebenso wegen Konstanz des Volums von $r^2 \pi b$ auch:

$$\delta b = - \frac{2 b [d r]}{r}; \quad [d r] = \varphi(r) d r;$$

Vereinigung dieser drei Gleichungen:

$$2 F \delta r = \frac{d P_1}{2 r \pi d r} \cdot \frac{2 b [d r]}{r},$$

oder:

$$2 F r^2 \pi \delta r \cdot d r = d P_1 b [d r],$$

bestimmt integriert beiderseits bis zum r der Hauptsummation:

$$\frac{2}{3} F r^3 \pi d r = d P_1 \cdot b,$$

nochmals integriert:

$$(2) \quad P_1 = \frac{2}{9} \cdot \frac{F r^3 \pi}{b}.$$

2. Dehnung ohne Beachtung der relativen Verschiebung.

Die Zugfestigkeit gemäß obiger Definition wird hier doppelt beansprucht, weil jeder differentiale Ring, Fig. 6, einen vollen Zug in tangentialer und einen ebensolchen in radialer Richtung erleidet.



Fig. 6.

$$2 F \cdot \underbrace{b d r}_{\text{Querschn.}} \cdot \underbrace{2 \pi d r}_{\text{Weg}} = d P_2 \cdot d b = - d P_2 \frac{b [d r]}{r}.$$

[Da ein Differentialkörper in Betracht steht, war hier:

$$b \cdot 2 r \pi \cdot d r / d r = c \cdot d r / d r \text{ oder } b r = c_1$$

konstant zu setzen, also $d b = - b [d r] / r$].

Integration wie in den vorigen Fällen:

$$(3) \quad P_2 = - F r^2 \pi,$$

also die inverse Zugfestigkeit.

Da nun die Reibung P_1 durch die Dehnung P_2 aufgehoben wird, so ist

$$P_1 - P_2 = \text{Effektivbetrag } P,$$

$$(4) \quad P = \frac{2}{9} \cdot \frac{F r^3 \pi}{b} + F r^2 \pi.$$

Diese Formel genügt bei Ausschluß einer reibenden Verschiebung der Berührungsflächen. Eine solche Reibung fordert jedoch besonders bei guter *Politur* und kurzer *Berührungszeit* Berücksichtigung. Im folgenden diene ein fein eben geschmirgelter, doch unpolierter, gehärteter Stahl als Preßkopf.

Festsitzen tritt offenbar ein, sobald $A t f = F$ ist, wenn f den Reibungskoeffizienten bedeutet. Wurde Blei auf dem benutzten Stahlblock über seine Festigkeit belastet, und ging die Gleitung von der Ruhe aus, so betrug dann f durch-

schnittlich etwa 0,4. Bei idealer Reibung völlig reiner Metallflächen wäre, wenn man die Vorgänge der inneren Reibung in die Zone der äußeren Reibung verlegt denkt, gemäß Gleichung (1), nach der nur die Hälfte der widerstehenden Kräfte ausgenutzt wurde, $f=0,5$ zu erwarten. Die Kondensationen an der Oberfläche bringen diesen Wert, wenn man blankes ebenes Blei unter klein gewähltem Eigendrucke auf eine schiefe Ebene von glattem Stahl bringt, für fettfreie Flächen auf etwa 0,2 herunter. Bei der naheliegenden Annahme, daß solche Kondensationen proportional dem Drucke entweichen, hätte man also als variablen Reibungskoeffizienten:

$$(5) \quad f = f_{\min.} + \frac{(f_{\max.} - f_{\min.})}{A t_{\max.}} \cdot A t$$

in die Differentialgleichung einzuführen; man setze:

$$f_{\min.} = 0,2 \text{ und } f_{\max.} = 0,5.$$

Festsitzen bei $f_{\max.} \cdot A t_{\max.} = F$, also $A t_{\max.} = 2 F$; demnach wegen Gleichung (1):

$$d A t_1 b = 2 (f A t) d r = 2 \left(0,2 + \frac{0,3}{2 F} \cdot A t \right) \cdot A t d r,$$

$$d A t_1 b = \left(0,4 A t + \frac{0,3}{F} A t^2 \right) d r;$$

nun ist $A t = A t_1 + F$:

$$\left(A t_1^2 + \frac{10}{3} A t_1 F + \frac{7}{3} F^2 \right) d r = \frac{10}{3} F b d A t_1,$$

integriert:

$$r - \varrho = \frac{10 F b}{3 \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{25}{9} F^2 - \frac{7}{3} F^2}} \left[\ln \left(\frac{A t_1 + \frac{5}{3} F - \sqrt{\frac{25}{9} F^2 - \frac{7}{3} F^2}}{A t_1 + \frac{5}{3} F + \sqrt{\frac{25}{9} F^2 - \frac{7}{3} F^2}} \right) \right]_0^F;$$

$$\sqrt{\frac{25}{9} F^2 - \frac{7}{3} F^2} = \frac{2}{3} F;$$

$$r - \varrho = \frac{10}{4} b \cdot \ln \frac{7}{5};$$

$$(5a) \quad r - \varrho = 0,8387 b.$$

Erfahrungsgemäß gilt diese Zahl auch für andere Materialien, so daß deren Grad des inneren Zusammenhanges auch ihrer Zähigkeit im Festhalten fremder Kondensationen zugeordnet erscheint.

Der absolute Druck aus äußerer Reibung ist nach vorigem eine komplizierte Funktion; eine Vereinfachung liefert folgende Überlegung.

Δt_1 wächst in schwach aufwärts gekrümmter Kurve von 0 bis F ; bei Berücksichtigung des Druckes der Ausbauchung kann man aber dafür die Gerade setzen, indem Δt_1 dadurch um eine dieser Differenz nahezu gleiche kleine Größe vermehrt wird. Für kleine $(r-\varrho)/r$ ist daher der Totaldruck aus äußerer Reibung gleich der Hälfte dessen für innere Reibung bei haftenden Flächen. Für wachsende b/r muß sich dagegen entsprechend diesem Zuwachs die Reibung in ihrem Druckwerte offenbar demjenigen der Ausbauchung nähern, da eines das andere bedingt. Diesen Anforderungen wird streng genügt, wenn man dem Drucke bei haftenden Flächen folgende für große r/b nur unbedeutende Randkorrektur — der Form nach negative innere Reibung, in die sie sich in der Tat auch umsetzt — hinzufügt:

$$(6) \quad -\frac{r}{r+\varrho} \cdot \frac{2}{9} \cdot \frac{F\pi}{b} (r^3 - \varrho^3).$$

Die vollständige Pressungsgleichung für homogenes, nicht sprödes Material lautet mithin:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} [P] &= \frac{2}{9} \frac{F r^3 \pi}{b} + F r^2 \pi - \frac{r}{r+\varrho} \cdot \frac{2}{9} \cdot \frac{F \pi}{b} (r^3 - \varrho^3) \\ &\quad + \frac{r+\varrho}{10} \cdot F b \pi, \quad 1) \\ [\varrho &= r - 0,8387 b; \quad r > 0,8387 b; \quad F = \varphi(t, (r, b), c)], \end{aligned} \right.$$

Der letzte Posten ist eine der Erfahrung entnommene kleine Korrektur für den Druck der vollendeten Ausbauchung, die nach einer Zerpressung bis auf halbe Höhe des Ursprunges als erreicht gelten darf. $2r$ ist an den Stirnflächen, b am Rande etwa viermal überkreuz zu messen; sollte b wegen ungenügender Parallelität der Druckflächen nicht völlig gleichmäßig ausfallen, so genügt

$$b_{\text{mittel}} = \frac{2 b_{\text{min.}} + b_{\text{max.}}}{3},$$

1) Dekadische Logarithmen der Konstanten für die Berechnung:

$$\log \frac{2}{9} \pi = 0,84394 - 1;$$

$$\log 0,8387 = 0,92361 - 1.$$

da der Wirkungswert der kleineren b der größere ist. Der Druck darf erst entspannt werden, sobald das Tempo der Ausweichung auf das festgesetzte Minimum pro Minute zurückgegangen ist.

Es erübrigt noch die Formel für größere b :

$$(7a) \quad \begin{cases} [P] = F(R - \epsilon)^2 \pi; \\ [b/n < r \leq 0,8387 b]. \end{cases}$$

R gilt für $b/2$; ϵ , der Zentrifugaleffekt der Ausbauchung, fällt mit wachsendem b von etwa $(R - r)/3$ bis um Null gegen $b = 2r/0,84$. Für größere b tritt leicht Verbiegung ein.

Unter Berücksichtigung der in obiger Arbeit von Bauschinger dargestellten Sprengstücke ist anzunehmen, daß das Pressungsobjekt kegelförmige, von den Stirnflächen gegen seine Mitte zulaufende Partien mit Keilwirkung bildet, deren Spitzen sich bei größerer Höhe nicht mehr berühren.

Verbindet man in einem Axialschnitt unseres Grenzzylinders (mit $r = 0,84 b$) die Endpunkte des Mantelschnittes miteinander und mit der Mitte der Achse, so bilden diese Verbindungslinien nahezu gleichseitige Dreiecke. Die Dimension senkrecht zum Schnitte sei zunächst konstant und verhalte sich wie jene bei der Ableitung von Gleichung (1). In den Keilflächen kann man die innere Reibung konzentriert vorstellen, während die Dreieckskörper wesentlich nur auf Dehnung beansprucht werden und unter Berücksichtigung der Ausbauchung bei einer gleichmäßigen vertikalen Einheitsbelastung mit F vermöge ihrer Form die vertikal verlaufende Arbeit in der horizontal gerichteten nach Kraft und Weg unverändert wiedergeben, so daß $P/(R - \epsilon)^2 \pi$ der Gleichung (7a) in der Tat auch gleich F ist. Daß dies für kleine b gemäß Gleichung (7) nicht der Fall sein kann, bestätigt sich auch dadurch, daß offenbar entsprechend dieser Auffassung die axialen Pressungskräfte gegen die radialen und tangentialen Dehnungskräfte pro Quadratzentimeter im Verhältnis des Zylinderquerschnittes zum Mantel, also abgesehen von Konstanten, wie r/b zunehmen müssen.

Darin liegt auch eine Motivierung für die eingangs erwähnte Gleichung von Bauschinger in ihrer älteren Spezialform von Vicat für die sogenannte „Druckfestigkeit“. Beide Formeln wurden für das Verhalten spröder Materialien, wie

Gesteine, Gips, Zemente, anscheinend nur empirisch, aufgestellt. Aber gerade für diese Stoffe stellen sie bei geringen Höhen des Pressungsobjektes den wirklichen Vorgang auch nicht annähernd dar. Der Umstand, daß die Berührungsflächen nie absolut eben sind, also der Druck nicht überall gleichmäßig, sondern vorzugsweise in einzelnen Punkten angreift, findet dabei keine befriedigende Erklärung, ebensowenig der Einfluß der zur Vermeidung dieses Übelstandes verwendeten schützenden Deckschichten, endlich auch die Bedeutung der Geschwindigkeit der Anpressung.

Beispiele.

Die hier verwendeten verschiedenen Metalle wurden zunächst sorgfältig gegossen, dann wiederholt gepreßt und gehämmert, endlich zylindrisch abgedreht und entfettet. Bei einer mindestens viertelstündigen Anpressungsdauer zeigten die Gleichgewichtsfiguren eine schöne Regelmäßigkeit. Die Dauer des Maximaldruckes war im Durchschnitt die gleiche.

A. Reines Blei.

Beste Handelsware, von der Fabrik als 100 proz. bezeichnet; nach vorliegenden Angaben ¹⁾ mit 0,04 Proz. Verunreinigungen, hauptsächlich Sb, As, Ag, Cu, Fe. Pressungsergebnisse:

$$1. \quad P = 3000 \text{ kg. } b = 1,76. r = 1,91. \varrho = 0,434.$$

$$F = P: (2,764 + 11,46 - 2,226 + 1,296) = 225,7 \text{ kg/cm}^2.$$

$$2. \quad P = 4800 \text{ kg. } b = 1,24. r = 2,27. \varrho = 1,23.$$

$$F = P: (6,586 + 16,19 - 3,568 + 1,367) = 233,2 \text{ kg/cm}^2.$$

$$3. \quad P = 6600 \text{ kg. } b = 1. r = 2,535. \varrho = 1,6963.$$

$$F = P: (11,373 + 20,184 - 4,774 + 1,329) = 234,8 \text{ kg/cm}^2.$$

$$4. \quad P = 9000 \text{ kg. } b = 0,82. r = 2,78. \varrho = 2,092.$$

$$F = P: (18,292 + 24,278 - 5,99 + 1,255) = 237,9 \text{ kg/cm}^2.$$

$$5. \quad P = 12000 \text{ kg. } b = 0,68. r = 2,98. \varrho = 2,41.$$

$$F = P: (27,17 + 27,9 - 7,075 + 2,3) = 238,6 \text{ kg/cm}^2.$$

1) Die chemisch-analytischen Daten beziehen sich im folgenden auf Durchschnittsproben und dürften keine Abweichungen von Belang enthalten.

Gewöhnliche Zerreißungsproben ergaben hiernach 236 kg im Mittel. Der letzte Klammerkoeffizient entspricht genau einer kleinen Ausquellung über den Preßkopftrand.

B. Chemisch reines *Blei*, elektrolytischen Ursprunges.

$$1. \quad P = 1800 \text{ kg. } b = 0,886. r = 1,64. \varrho = 0,897.$$

$$F = P: (3,476 + 8,449 - 1,879 + 0,706) = 167,4 \text{ kg/cm}^2.$$

$$2. \quad P = 3000 \text{ kg. } b = 0,63. r = 1,94. \varrho = 1,4116.$$

$$F = P: (8,091 + 11,823 - 2,878 + 0,663) = 169,5 \text{ kg/cm}^2.$$

$$3. \quad P = 6000 \text{ kg. } b = 0,431. r = 2,35. \varrho = 1,9985.$$

$$F = P: (21,02 + 17,35 - 4,365 + 0,589) = 173,4 \text{ kg/cm}^2.$$

$$4. \quad P = 12000 \text{ kg. } b = 0,32. r = 2,76. \varrho = 2,429.$$

$$F = P: (45,87 + 23,93 - 7,768 + 0,521) = 191,8 \text{ kg/cm}^2.$$

C. *Blei* wie ad A., mit 0,98 Proz. Zn.

$$1. \quad P = 4800 \text{ kg. } b = 0,92. r = 1,972. \varrho = 1,2004.$$

$$F = P: (7,326 + 12,218 - 2,802 + 0,917) = 271,8 \text{ kg/cm}^2.$$

$$2. \quad P = 9600 \text{ kg. } b = 0,587. r = 2,46. \varrho = 1,9677.$$

$$F = P: (17,70 + 19,012 - 4,803 + 0,817) = 293,3 \text{ kg/cm}^2.$$

D. *Zinn*, chemisch rein.

$$1. \quad P = 4200 \text{ kg. } b = 0,894. r = 2,03. \varrho = 1,28.$$

$$F = P: (6,533 + 12,947 - 3,003 + 0,93) = 241,3 \text{ kg/cm}^2.$$

$$2. \quad P = 7200 \text{ kg. } b = 0,64. r = 2,39. \varrho = 1,853.$$

$$F = P: (14,89 + 17,95 - 4,48 + 0,85) = 246,5 \text{ kg/cm}^2.$$

$$3. \quad P = 12000 \text{ kg. } b = 0,488. r = 2,738. \varrho = 2,329.$$

$$F = P: (29,36 + 23,55 - 6,10 + 0,78) = 252,2 \text{ kg/cm}^2.$$

E. *Zink*, chemisch rein.

$$1. \quad P = 12000 \text{ kg. } b = 0,693. r = 1,32. \varrho = 0,7388.$$

$$F = P: (2,317 + 5,474 - 1,225 + 0,448) = 1711 \text{ kg/cm}^2.$$

$$2. \quad P = 18000 \text{ kg. } b = 0,534. r = 1,54. \varrho = 1,062.$$

$$F = P: (4,501 + 7,163 - 1,723 + 0,431) = 1735 \text{ kg/cm}^2.$$

F. *Kadmium* (gut gereinigt).

1. $P = 9600 \text{ kg. } b = 0,703. r = 1,46. \varrho = 0,8704.$
 $F = P : (3,09 + 6,7 - 1,52 + 0,52) = 1092 \text{ kg/cm}^2.$
2. $P = 13800 \text{ kg. } b = 0,545. r = 1,657. \varrho = 1,2.$
 $F = P : (5,828 + 8,626 - 2,095 + 0,489) = 1074 \text{ kg/cm}^2.$
3. $P = 19800 \text{ kg. } b = 0,42. r = 1,875. \varrho = 1,523.$
 $F = P : (10,71 + 11,04 - 2,8 + 0,45) = 1020 \text{ kg/cm}^2.$

G. *Aluminium* (beste Handelsware).

1. $P = 8400 \text{ kg. } b = 0,934. r = 1,147. \varrho = 0,3636.$
 $F = P : (1,13 + 4,13 - 0,83 + 0,44) = 1725 \text{ kg/cm}^2.$
2. $P = 13200 \text{ kg. } b = 0,714. r = 1,306. \varrho = 0,707.$
 $F = P : (2,18 + 5,36 - 1,19 + 0,45) = 1941 \text{ kg/cm}^2.$
3. $P = 18000 \text{ kg. } b = 0,595. r = 1,42. \varrho = 0,921.$
 $F = P : (3,36 + 6,335 - 1,48 + 0,435) = 2081 \text{ kg/cm}^2.$

Das Aluminium zeigte die Eigentümlichkeit, auf geringen Überdruck fast momentan zu reagieren; ebenso schnell verringerte sich die weitere Ausflußgeschwindigkeit beim Festhalten dieses Druckes. Die oben besprochene Rückbildungskraft der Quinckeschen Schaumwände dürfte hier also der Festigkeitsbelastung verhältnismäßig nahe kommen.

H. *Silber* (chemisch rein, durch Elektrolyse entstanden).

Da reines Silber beim Erstarren unter Gasentbindung fehlerhafte Gußstücke liefert, und sich andererseits im Vakuum geschmolzen verunreinigt, indem es ähnlich dem Kupfer¹⁾ Materialien wie Quarzglas nach Art der Alkalien angreift, so wurde ein Block aus gewalzten, gut gereinigten Platten bei Glühhitze auf Magnesia zusammengepreßt und bearbeitet. Demnächst erfolgte die weitere Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur nach dem bisherigen Verfahren. Versuchsdaten:

1) L. Bergfeld, Über Verdampfung von Metallen etc. Dissertation. Heidelberg bei J. Hörning 1904.

1. $P = 4800 \text{ kg. } b = 0,43. r = 0,7. \varrho = 0,331.$
 $F = P: (0,557 + 1,539 - 0,339 + 0,139) = 2532 \text{ kg/cm}^2.$
2. $P = 9600 \text{ kg. } b = 0,285. r = 0,87. \varrho = 0,631.$
 $F = P: (1,613 + 2,378 - 0,578 + 0,134) = 2706 \text{ kg/cm}^2.$
3. $P = 14\,400 \text{ kg. } b = 0,23. r = 0,961. \varrho = 0,7681.$
 $F = P: (2,694 + 2,901 - 0,733 + 0,125) = 2887 \text{ kg/cm}^2.$
4. $P = 19\,200 \text{ kg. } b = 0,198. r = 1,035. \varrho = 0,869.$
 $F = P: (3,909 + 3,365 - 0,868 + 0,1184) = 2943 \text{ kg/cm}^2.$

I. Chemisch reines Kupfer.

(Stück eines Leitungskabels, als elektrolytisches Material bezeichnet.)

1. $P = 4200 \text{ kg. } b = 0,476. r = 0,557. \varrho = 0,158.$
 $F = P: (0,2535 + 0,9751 - 0,1931 + 0,1069) = 3677 \text{ kg/cm}^2.$
2. $P = 9000 \text{ kg. } b = 0,288. r = 0,716. \varrho = 0,4745.$
 $F = P: (0,8898 + 1,6105 - 0,379 + 0,1077) = 4038 \text{ kg/cm}^2.$
3. $P = 15\,000 \text{ kg. } b = 0,216. r = 0,833. \varrho = 0,6518.$
 $F = P: (1,868 + 2,18 - 0,546 + 0,101) = 4163 \text{ kg/cm}^2.$

K. Nickel,

nach vorliegender Angabe mit 1,7 Proz. Verunreinigungen, Kobalt, Kupfer, Eisen, auch etwas Kohle. Die Höhe des Versuchszylinders betrug ursprünglich 0,90 cm bei einem Durchmesser von 0,92 cm. Der Körper wurde gemessen nach Belastungen mit 1800, 4200, 9000 und 15000 kg. Zuverlässige Daten ließen sich nicht erzielen, da der Zylinder nach der Pressung am Rande von Rissen durchsetzt war und außerdem der gehärtete Stahl des Preßkopfes infolge des durch die innere Reibung nach der Mitte hin bis auf schätzungsweise 11000 kg pro Quadratzentimeter wachsenden Druckes stark eingebeult wurde. Die Festigkeit des Nickels schien mit dem Drucke um mehr als das Doppelte zu wachsen, jedoch dürfte der Zusammenhang des Materials schon nach der ersten Bearbeitung gelitten haben. Derartige Stoffe zeigen übrigens grundsätzliche Abweichungen von dem Verhalten der anderen hier behandelten Metalle.

Die vorstehenden Ergebnisse legen die Annahme nahe, daß die Zugfestigkeit unter wachsendem Drucke um wenige Prozente der Einheitsbelastung zunimmt. Eine vielleicht durch Allotropien erklärliche Annahme scheint hier das Kadmium zu machen, wenn auch die Abweichungen kein wesentliches Überschreiten der hierunter festzulegenden Fehlergrenze bedeuten.

Besonders augenfällig ist die Zunahme der Zugfestigkeit von Gußblei nach zunehmenden Druckbelastungen. Es wurde ein Anwachsen der Festigkeit von etwa 60 kg/cm² bis gegen den sechsfachen Betrag davon beobachtet, als das Maximum der Einheitsbelastung in der Achse des Preßkuchens schließlich nicht weniger als 5000 kg/cm² betrug. Die Beziehungen der Zugfestigkeit zu dem Grade der Prägung ließ sich als Funktion von r und b darstellen:

$$(8) \quad F = 360 \left(1 - \frac{b}{r} \cdot 0,8387 \right)$$

Nach 18 Vorversuchen, bei denen die Fehlergrenze im ungünstigsten Falle ± 20 Proz. betrug, gelang es nach Prüfung der Fehlerquellen, in 7 Versuchen, mittels Gleichung (8) nach Gleichung (7) den angewandten Druck bis auf ca. ± 5 Proz. Genauigkeit aus der Gleichgewichtsfigur des Preßkuchens zu berechnen. Es wurden aus gewöhnlichem Blei in Asbestformen Zylinder von *verschiedener* Größe gegossen, die unter tunlichster Druckvermeidung mit scharfem Werkzeug nachgedreht wurden. Die Daten waren überaus empfindlich gegen geringfügige Fehlerquellen, wie Mängel des Gusses, oder kleine Ungleichmäßigkeiten im Tempo des Anpressens, auch wurde die Ausweichung hierbei nur durch das Manometer kontrolliert, so daß wegen der Abnahme von b die wirkliche Zunahme von F gegen die berechnete ein wenig zurückbleiben könnte. Dauert die Ausprägung nur ein wenig zu kurz, so wird r um einige Prozente zu klein. Ein Prozent Abweichung kann sich im Resultate bis zum fünffachen Prozentbetrage potenzieren.

Um den Einfluß des Reibungskoeffizienten bei Anwesenheit von Fettspurens zu beobachten, wurden noch zwei Zylinder zerpreßt, bei denen in einem Falle die Stirnflächen mit weicher Butter, beim zweiten mit einer konsistenten Mischung von Wachs und Lanolin leicht bestrichen wurden. Es resultierten

beträchtliche Abweichungen, gegen 100 Proz. und mehr. Die scheinbare Regellosigkeit dieser Abweichungen dürfte interessante Anhaltspunkte für die Kenntnis des noch wenig aufgeklärten Charakters des Reibungskoeffizienten bieten.

Um die Druckzunahme in der Achse des Preßkuchens infolge der inneren Reibung zu schätzen, genügt es für die hier in Frage kommenden Zylinder mit geringer Höhe, nur die beiden Hauptposten von P zu differenzieren:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{2}{3} \frac{Fr^2\pi}{b} + 2Fr\pi = 2r\pi At;$$

$$(9) \quad At = F\left(\frac{r}{sb} + 1\right).$$

Zur Nachprüfung dieses Wertes kann man an der betreffenden Stelle des Preßkopfes eine kleine Kerbe anbringen und messen, wie tief der Druck das Blei in dieselbe hineintreibt. Berechnung einfach unter Verwendung von Gleichung (1), indem man für b die Breite des Spaltes bei der tiefst gedruckenen Partie setzt und den Überschuß nach oben hin schlechtweg als starr behandelt.

So lassen sich unschwer nur durch Bleikörper Drucke erreichen und messen, welche die Festigkeit des besten Stahles beliebig überschreiten, und dabei läßt sich ein Nachgeben des Stahles durch den immer noch beträchtlichen Druck desselben oder auch eines anderen vorgelagerten Materials verhindern.

Auch auf theoretischem Gebiete wäre diesen Untersuchungen wohl noch ein weiteres Interesse abzugewinnen.

(Eingegangen 27. März 1906.)

**13. Die spezifische Wärme des Chroms,
Schwefels und Siliciums sowie einiger Salze
zwischen -188° und Zimmertemperatur;
von Carl Forch und Paul Nordmeyer.**

Die Bestimmung der spezifischen Wärme von Salzen setzt, falls die Mischungsmethode angewandt wird, entweder die Benutzung einer das Salz nicht lösenden Flüssigkeit oder das Einschließen des Salzes in ein Gefäß voraus. Beide Methoden führen naturgemäß größere Fehlerquellen ein und komplizieren das Instrumentarium. Im folgenden wurde darum der Versuch gemacht, die spezifische Wärme von Salzen bei tiefen Temperaturen nach einer Anordnung zu messen, die eine gewisse Ähnlichkeit hat mit einer zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten gebräuchlichen.

Die in einem guten versilberten Dewarschen Gefäß befindliche flüssige Luft wurde auf einer Wage tariert und der zeitliche Verlauf der Verdampfung bez. des Gewichtsverlustes bestimmt. Alsdann wurde der Körper, dessen spezifische Wärme ermittelt werden sollte und der sich zuvor bereits auf der Wage neben dem Gefäß mit flüssiger Luft befand, in diese eingeworfen und der durch die Verdampfung entstehende Gewichtsverlust unter entsprechender Berücksichtigung seines zeitlichen Verlaufes wieder bestimmt. Die Methode unterscheidet sich also von der von J. Dewar¹⁾ kürzlich verwendeten nur dadurch, daß an Stelle der Bestimmung der verdampften Menge aus dem Volum des aufgefangenen Gases eine Wägung gesetzt ist. Sie hat mit ihr den — zweifellosen — Nachteil gemein, daß im Augenblick des Einführens des warmen Körpers ein heftiges Wallen der Oberfläche erfolgt, was naturgemäß durch Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche einen *einseitigen* Fehler des Resultates hervorrufen wird. Ihr Vorteil ist, daß sie mit den einfachsten Hilfsmitteln ausgeführt werden kann,

1) J. Dewar, Chem. News 92. p. 181 u. 193. 1905.

also dort sich gut anwenden läßt, wo es sich um eine rasche wenn auch weniger genaue Messung der spezifischen Wärme zwischen tiefer Temperatur und Zimmertemperatur handelt.

Zur Berechnung der Resultate ist entweder das Beziehen auf die bekannte spezifische Wärme eines Vergleichskörpers nötig, wie dies Dewar bei den erwähnten Versuchen getan hat, indem nach jeder Messung sofort eine solche an Blei eingefügt wurde, oder es muß die Verdampfungswärme der gebrauchten flüssigen Luft als Bekannte eingeführt werden. Wir haben den letzten Weg gewählt. Es liegen folgende Werte für 1 g in Grammkalorien vor.

U. Behn ¹⁾	Luft	50,8
Shearer ²⁾	Luft mit 21,8 Proz. O	44,02
	" " 22,5 " O	45,4
	" " 56 " O	50,6
	" " 72 " O	51,7
Shearer ³⁾	Sauerstoff	61
	Stickstoff	49,8
	Luft mit 48 Proz. O	50,6
	" " 66,5 " O	57,9
	" " 90 " O	59
Estreicher ⁴⁾	Sauerstoff	58
Alt ⁵⁾	Sauerstoff	52,02 (182,4°)
	Stickstoff	48,58 (195,7°)
Alt ⁶⁾	Sauerstoff	50,97
	Stickstoff	47,65
Fenner u. Richtmeyer ⁷⁾	Luft mit 35 Proz. O	50,8
	" " 80 " O	51,2

Die Werte von Estreicher u. Shearer (letzte Messungen) ergeben zwar unter sich übereinstimmende aber von denen

1) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 272. 1900.

2) J. S. Shearer, Phys. Rev. 15. p. 191. 1902.

3) J. S. Shearer, Phys. Rev. 17. p. 460. 1904.

4) T. Estreicher, Krak. Anzeiger 3. p. 183. 1904.

5) H. Alt, Ann. d. Phys. 13. p. 1010. 1904.

6) H. Alt, Physik. Zeitschr. 6. p. 346. 1905.

7) R. C. Fenner u. F. K. Richtmeyer, Phys. Rev. 20. p. 81. 1905. Der graphischen Darstellung entnommen.

der anderen Beobachter stark abweichende Werte. Alle anderen gruppieren sich um den Wert von 50 g-Kal. für flüssige Luft von mittlerer Zusammensetzung. Es ist deshalb dieser Wert der Rechnung zugrunde gelegt.

Die Temperatur der Luft wurde mit einem Pentanthermometer gemessen. Sie war bis auf die beiden letzten Messungen ziemlich konstant -192 bis -190° ; erst bei diesen stieg sie auf -184° an. Die Temperatur der Körper beim Einführen in die flüssige Luft war $+13,5$ bis $+14,5^{\circ}$, d. h. Zimmertemperatur.

Es wurden, wenn möglich, stets drei Versuche unmittelbar hintereinander ausgeführt. Der erste hiervon ist oft bedeutend größer als die beiden anderen. Es dürfte dies in folgendem seinen Grund haben. Vor dem Einführen der ersten Portion des zu untersuchenden Körpers siedete die Luft nur sehr langsam, es waren mithin die höheren Teile der Innenwandung des Dewarschen Gefäßes nicht sehr stark abgekühlt. Beim Einführen der ersten Portion wallte die Luft heftig auf und es wurde zur Abkühlung der Gefäßwände etwas Luft verdampft; bei den unmittelbar sich anschließenden beiden weiteren Versuchen waren die Wände noch gekühlt und es verminderte sich demgemäß diese Fehlerquelle. Ganz verschwinden wird sie natürlich niemals.

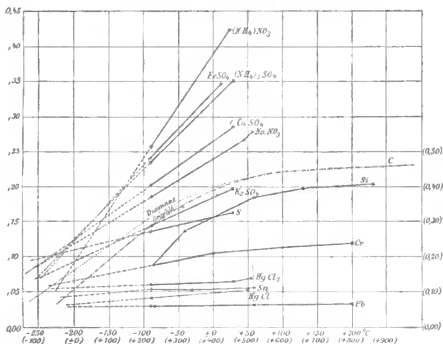
Außer einer Reihe von Salzen wurden noch untersucht: Blei und Zinn, um einen Vergleich mit den von anderer Seite vorliegenden Werten der spezifischen Wärme zu haben und so die vorliegende Methode zu kontrollieren; ferner Silicium, da dieses nach den bis -40° reichenden Werten von Weber¹⁾ einen eigenartigen Verlauf der spezifischen Wärme erwarten ließ, sowie Chrom und Schwefel. Die nachstehende Tabelle gibt die Versuche wieder. Es ist in Klammern die Temperatur der flüssigen Luft angegeben, ferner unter *P* das genäherte Gewicht der für die Abkühlung verdampften Luft. Außerdem ist die spezifische Wärme bei Zimmertemperatur aufgeführt. Diese Werte sind den Tabellen von Landolt und Börnstein (III. Aufl.) entnommen; die Namen der Beobachter (abgekürzt) und die Temperatur, bei welcher der betreffende Wert gilt, ist beigelegt.

1) Weber, Pogg. Ann. 154. p. 567. 1875.

Spezifische Wärmen, bezogen auf die Verdampfungswärme flüssiger
Luft = 50 g.-Kal.; zwischen -190 bis $+14^{\circ}$.

	P g					
Pb (-190°)	$\left\{ \begin{array}{l} 6,2 \\ 7,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0311 \\ 296 \end{array} \right.$	$0,0305$	$\left\{ \begin{array}{l} -84^{\circ} \\ +60 \\ +200 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0296 \\ 0310 \\ 0324 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{B.} \\ \text{B.} \\ \text{N.} \end{array} \right\}$
Sn (-190°)	$\left\{ \begin{array}{l} 8,8 \\ 9,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0538 \\ 522 \end{array} \right.$	$0,0530$	$\left\{ \begin{array}{l} -130 \\ -30 \\ +60 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0486 \\ 0518 \\ 0556 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{B.} \\ \text{B.} \\ \text{B. u. Str.} \end{array} \right\}$
Cr (-184°)	$\left\{ \begin{array}{l} 16,0 \\ 10,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0892 \\ 859 \end{array} \right.$	$0,0880$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 100 \\ 200 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,104 \\ 112 \\ 118 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{A.} \\ \text{„} \\ \text{„} \end{array} \right\}$
Si (-184°)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,1 \\ 1,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0880 \\ 852 \end{array} \right.$	$0,0870$	$\left\{ \begin{array}{l} -40 \\ +60 \\ +130 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,136 \\ 184 \\ 197 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{W.} \\ \text{„} \\ \text{„} \end{array} \right\}$
S (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 7,2 \\ 5,2 \\ 5,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,138 \\ 135 \\ 132 \end{array} \right.$	$0,135$	30	$0,163$	K.
CuSO₄ , wasser- haltige Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 6,1 \\ 3,4 \\ 9,1 \\ 9,3 \\ 8,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,197 \\ 206 \\ 207 \\ 197 \\ 197 \end{array} \right.$	$0,201$	30	$0,285$	„
FeSO₄ , wasser- haltige Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 8,3 \\ 10,1 \\ 9,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,244 \\ 236 \\ 237 \end{array} \right.$	$0,239$	12	$0,346$	„
K₂SO₄ , Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 6,1 \\ 6,0 \\ 5,9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,145 \\ 142 \\ 142 \end{array} \right.$	$0,143$	30	$0,196$	„
(NH₄)₂SO₄ , Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 6,3 \\ 6,7 \\ 5,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,227 \\ 231 \\ 240 \end{array} \right.$	$0,233$	30	$0,350$	„
NaNO₃ , Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 4,8 \\ 5,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,187 \\ 182 \end{array} \right.$	$0,184$	$\left\{ \begin{array}{l} 45 \\ 57 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,265 \\ 278 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{Sch.} \\ \text{R.} \end{array} \right\}$
NH₄NO₃ , Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 4,5 \\ 4,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,246 \\ 268 \end{array} \right.$	$0,254$	25	$0,422$	Wi.
HgCl₂ (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2 \\ 2,2 \\ 2,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,063 \\ 60 \\ 60 \end{array} \right.$	$0,060$	$\left\{ \begin{array}{l} 30 \\ 55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,064 \\ 069 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{R.} \end{array} \right\}$
HgCl (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,2 \\ 1,2 \\ 1,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,040 \\ 43 \\ 42 \end{array} \right.$	$0,041$	50	$0,052$	„
Oxalsaures Kalium , Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 6,6 \\ 6,2 \\ 7,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,191 \\ 185 \\ 182 \end{array} \right.$	$0,186$	—	—	
Rechtsweinsäure , Kristalle (-192°)	$\left\{ \begin{array}{l} 8,2 \\ 8,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,198 \\ 187 \end{array} \right.$	$0,190$	36	$0,288$	K.

Für die Salze gilt ausnahmslos, wie die graphische Darstellung zeigt, daß, je größer die spezifische Wärme ist, um so stärker ihre Abnahme bei sinkender Temperatur wird. Lediglich um dies zum Ausdruck zu bringen, sind die Geraden nach abnehmenden Temperaturen hin weit über den Beobachtungsbereich bis zum absoluten Nullpunkt hin verlängert. Sieht man von Ammoniumnitrat ab, so konvergieren alle Linien für -273° nicht nach dem Nullpunkt, sondern nach Werten



der spezifischen Wärme, die zwischen 0,03 und 0,08 liegen, so verschieden sie auch bei Zimmertemperatur sein mögen. Aber auch die Metalle Blei, Zinn, Zink konvergieren sicher, Chrom, Aluminium und Magnesium wahrscheinlich nach diesen Werten. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß 0,03 eine untere Grenze zu sein scheint, welche bei Temperaturen, die dem absoluten Nullpunkt nicht nahe liegen, von der spezifischen Wärme keines Körpers wesentlich überschritten wird. Bei

Temperaturen von -200° an abwärts ergeben die Messungen von Dewar (s. o.) allerdings bedeutend geringere spezifische Wärmen, wenigstens für Diamant und Graphit.

Wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn man dem absoluten Nullpunkt hinreichend nahe kommt, darüber vermag man zur Zeit noch nichts Sicheres auszusagen. Soviel aber scheint festzustehen, daß, abgesehen von Silicium, alle anderen hier behandelten Körper, mögen sie nun Elemente oder Salze — sowohl mit wie ohne Kristallwasser — sein, sich bezüglich des Ganges der spezifischen Wärme nicht qualitativ voneinander unterscheiden.

Silicium zeigt ein dem Kohlenstoff und Bor vollkommen analoges Verhalten, wenn man Silicium bei tiefen und mittleren Temperaturen mit Kohlenstoff und Bor bei hohen vergleicht. Um dies zu zeigen, sind die von Weber¹⁾ und Behn²⁾ gefundenen Werte für Graphit und Diamant in einem passenden Maßstab (1:2) und mit einer Nullpunktverschiebung der Temperaturskala in die Kurven eingetragen; die in Klammern gesetzten Zahlen am Rande beziehen sich auf diese Beobachtungen an Graphit und Diamant.

Darmstadt, Technische Hochschule.

1) H. F. Weber, Pogg. Ann. 154. p. 553. 1875.

2) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 261. 1900.

(Eingegangen 20. Februar 1906.)

14. *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers; von K. E. Guthe.*

Im zweiten Hefte des diesjährigen Jahrganges der *Annalen* hat Hr. van Dijk seine vergleichenden Untersuchungen über die verschiedenen Formen des Silberkoulometers veröffentlicht. Bei der Besprechung meiner Resultate auf p. 276 hat sich jedoch ein Mißverständnis eingeschlichen. In Tab. IX, welche Hr. van Dijk aus zwei der meinigen zusammengestellt hat, handelt es sich nur bei jedem einzelnen Versuch um vergleichende Bestimmungen mit hintereinander geschalteten Koulometern, nicht um einen Vergleich der verschiedenen Versuche untereinander. Während die Angaben in derselben Horizontalreihe sich auf gleiche Elektrizitätsmengen beziehen, ist dies für die zehn verschiedenen Versuche, obwohl annähernd, doch keineswegs genau der Fall, und es kann daher nicht aus dieser Tabelle geschlossen werden, daß mit kleineren Stromstärken und längerer Dauer der Elektrolyse kleinere Silbermengen erhalten seien als mit größeren Stromstärken von kürzerer Dauer; und noch viel weniger, daß ich selbst diesen Trugschluß gezogen hätte. Die Ungenauigkeiten in der Tabelle, auf die van Dijk hingewiesen hat, haben ihren Grund in einem leider übersehenen Fehler beim Kopieren der abgeschiedenen Silbermengen, wobei mehrfach einzelne Bestimmungen anstatt der Durchschnittswerte angegeben wurden. Dies hat jedoch keinen Einfluß auf die letzte Reihe der Tabelle.

Die Tabelle, welche einen direkten Vergleich der beiden Formen des Koulometers für verschiedene Stromstärken, jedoch gleiche Elektrizitätsmengen in allen Versuchen zuläßt, ist Nr. X meiner Arbeit¹⁾, die ich hier abgekürzt wiedergebe, und

1) K. E. Guthe, *Physical Review* 19. p. 152. 1904.

aus der deutlich hervorgeht, daß mit einer Stromstärke von 0,2 Amp. in 5 Stunden ein bedeutend größerer Niederschlag als mit größerer Stromstärke von kürzerer Dauer erhalten wurden.

Tabelle X.

Stromstärke in Amp.	Richards Form	Große Anode mit Tonzelle	Gebrauchliche Form
0,5	4,09881	4,09888	4,10154 g
0,5	4,09906	4,09891	4,10098
0,5	4,09870		
1,0	4,09881		4,10016
1,0	4,09896		4,10056
1,5	4,09897	4,09880	
Durchschnitt: 4,09888			4,10081
0,2	4,09920	4,09952	
	4,09955	4,09985	
	4,09959	4,09962	
	4,09993		

Ich habe bei Besprechung dieser Tabelle selbst den folgenden Schluß gezogen: "For 0,2 ampere the deposits are invariably greater. This is not surprising. The current was closed five hours and in spite of all precautions some of the anode liquid probably diffuses through the porous cup during that time. This explanation seems the more plausible from the results obtained in the Richards form with 0,2 ampere. In the first experiment of the four the anode liquid was removed every ten minutes, in the next two every fifteen to twenty minutes and in the last every half hour. The increase of the weight of the deposit with the opportunity of the liquid to penetrate the porous partition is apparent. The current should therefore be closed not longer than two hours, this of course depending to a certain extent upon the grain of the porous cup."

Ferner ergibt diese Tabelle für die nur kurze Zeit dauernde Elektrolyse (1 bis 1,5 Amp.) die Durchschnittswerte

4,09888 g für das Zellenkoulometer und 4,10036 g für das Filtrierpapierkoulometer, i. e. einen Unterschied von 0,036 Proz. Für eine Dauer von zwei Stunden sind die entsprechenden Werte 4,09887 g, 4,10126 g und 0,058 Proz. Meine von van Dijk angegebene Tabelle ergibt in ähnlicher Weise für zehn Stunden einen Unterschied von 0,070, für fünf Stunden 0,057, für zwei Stunden 0,060 und für eine Stunde 0,0395 Proz.

Van Dijks Untersuchungen (Tab. X) haben dies vollkommen bestätigt und der von ihm für kurze Stromdauer erhaltene prozentische Unterschied stimmt mit dem meinigen nahe überein. Aus allen diesen Versuchen geht jedoch zur Genüge hervor, daß das Tonzellenkoulometer trotz der viel zuverlässigeren Resultate doch noch den störenden Einfluß der Anodenflüssigkeit erkennen läßt. Unsere Bemühungen müssen daher darauf gerichtet werden, ein Koulometer zu konstruieren, dessen Angaben von der Stromstärke wie von der Zeitdauer der Versuche unabhängig sind.

In meiner oben zitierten Arbeit wurde das elektrochemische Äquivalent des Silbers nicht im absoluten Maße bestimmt, sondern verglichen mit der elektromotorischen Kraft eines Westonelementes, wobei der in den Vereinigten Staaten gesetzmäßig festgelegte Wert der elektromotorischen Kraft des Clarkschen Normalelementes (1,434 Volt bei 15° C.) als Grundlage diente. Ich habe jetzt eine absolute Bestimmung der elektromotorischen Kraft verschiedener Normalelemente beendet und diejenige des oben erwähnten Westonelementes zu 1,01872 Volt bei 20° C. bestimmt. Ein kurzer Auszug dieser Untersuchung ist in der *Physical Review* 22. p. 117 gegeben; die ausführliche Arbeit wird in der nächsten Nummer des *Bulletin of the Bureau of Standards* erscheinen.

Der absolute Wert des elektrochemischen Silberäquivalentes berechnet sich nach diesen Bestimmungen zu:

$$1,11773 \text{ mg pro Coulomb}$$

für das Tonzellenkoulometer, und 1,11815 mg für das Filtrierpapierkoulometer, wobei zur Reduktion ein Unterschied von 0,038 Proz. zwischen den beiden Formen benutzt worden ist.

In der von mir vor einigen Monaten veröffentlichten Zu-

sammenstellung¹⁾ der bisher erhaltenen Resultate für das elektrochemische Äquivalent des Silbers sind sämtliche Werte ungefähr um 0,0002 mg kleiner als von van Dijk angegeben, da ich einen etwas größeren Unterschied zwischen den verschiedenen Formen des Koulometers als den richtigeren ansehe. Mein jetzt erhaltener absoluter Wert stimmt ausgezeichnet mit dieser kleineren Zahl überein.

Staats-Universität von Iowa, Februar 1906.

1) K. E. Guthe, Trans. internat. electr. Congr. St. Louis, vol. II. 1904 und Bulletin Bureau of Standards, vol. I. p. 363. 1905.

(Eingegangen 13. März 1906.)

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 20.

1. *Über die Polarisation der Grenzlinien der totalen Reflexion; von Franz Koláček.*

Bekanntermaßen läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob das Maximum der unteren oder das Minimum der oberen Grenzkurve des Totalreflektometers dem mittleren Brechungs-exponenten zuzuordnen ist. Es gelingt dies, wenn man nach Viola die Polarisation mit in Betracht zieht, d. h. jene Stellungen des Okularnicols, bei welchen die Grenzkurven am schärfsten erscheinen bez. verschwinden. Viola¹⁾ selbst hat schon eine theoretisch zwar nicht genau begründete aber ihren Zweck erfüllende Regel angegeben, welche die erwünschte Entscheidung herbeizuführen imstande ist. Einen einwandfreieren Weg zur Lösung dieses Problems hat 1903 Dr. Závřiska²⁾ in einer wenig bekannt gewordenen Arbeit betreten. Sein Gedankengang ist etwa der folgende: Es möge in einem optisch dichterem isotropen Medium Licht auf eine Kristallplatte auffallen, so daß neben der reflektierten Welle noch zwei gebrochene entstehen.

Den Grenzbedingungen zufolge ändern sich die Komponenten R_x, R_y, R_z des reflektierten Lichtvektors R stetig, wenn der Einfallswinkel Φ einen der beiden Grenzwinkel passiert. Da aber bei Beginn der totalen Reflexion zwei Wurzeln der bekannten Kirchhoffschen Gleichung zusammenfallen und infolgedessen sich der Brechungswinkel der (die totale Reflexion erleidenden) Wellennormale unendlich schnell ändert, und da die Grenzbedingungen diesen Winkel enthalten, so müssen die Größen $\partial R_x / \partial \Phi$ etc. unendlich werden. Dasselbe

1) C. Viola, Zeitschr. f. Kristallographie 31. p. 40. 1899.

2) F. Závřiska, „Rozpravy české Akademie“ II. Kl. Jahrg. XII. Nr. 15. p. 1—29. Vorgelegt am 13. Febr. 1903.

gilt natürlich auch vom Gradienten $\partial R_n / \partial \Psi$ des vom Okular-nicol durchgelassenen Lichtvektors R_n , sowie auch vom Gradienten der durchgelassenen Lichtstärke $\partial J / \partial \Psi$.

Die Sichtbarkeit der Grenze beruht nun darauf, daß zwei verschieden starke Lichtgebiete durch einen äußerst engen Streifen zusammenhängen, in welchem der Abfall der Intensität außerordentlich rasch erfolgt. Es wird also die Grenze am undeutlichsten werden, oder verschwinden bei einer Nicolstellung Ψ , für welche $\partial J / \partial \Psi$ ein Minimum bez. Null wird. Die Polarisation des Grenzstrahles selbst spielt hier keine maßgebende Rolle. Dasselbe Prinzip benutzt Závíška auch bei streifendem Einfall und berechnet den Ψ -Wert der verschwindenden Grenze zuerst ganz allgemein für beide Grenzen der einachsigen Kristalle und findet seine Formeln bestätigt durch die Messungen Norrenbergs an Kalkspat, sodann bei sehr schwach doppeltbrechenden zweiachsigen Kristallen für die dem kleinsten Brechungsindex entsprechende Stelle der unteren Grenzkurve; es ergibt sich hierbei die näherungsweise Richtigkeit der oben erwähnten Regel von Viola. Bei Berechnung des Ψ -Wertes in dem Falle, wo das Licht im isotropen Medium auf die Kristallplatte einfällt, beschränkt sich Závíška wegen der großen hier auftretenden Schwierigkeiten auf die untere Grenze einachsiger Kristalle und findet, wenn das einfallende Licht als natürlich polarisiert vorausgesetzt wird, denselben Ψ -Wert wie bei streifendem Einfall.

Die vorliegende Abhandlung schließt sich an jene Závíškas an, bezweckt aber neben vollständiger Allgemeinheit eine genauere Untersuchung jener Umstände, von welchen das schärfste Auftreten bez. Verschwinden der Grenze abhängt. Zunächst wird unter Benutzung komplexer Amplituden und Richtungskosinuse der Wellennormalen das allgemeine Reflexionsproblem in den beiden Fällen gelöst, wo entweder linear polarisiertes Licht im Kristall auf die Grenzebene fällt und sich ins isotrope Medium bricht, oder wo Licht *beliebiger Polarisation* im isotropen Medium auf die Grenzebene einfällt und reflektiert wird. Sodann wird erörtert, wie sich bei Beginn der totalen Reflexion die komplexen Richtungskosinuse der betreffenden Welle mit dem Einfall- bez. Austrittswinkel Ψ im isotropen Medium ändern zufolge des Umstandes, daß zwei Wurzeln der

Kirchboffschen Gleichung zusammenfallen. Damit ergibt sich die Art und Weise, wie man in der Nähe des Grenzwinkels den reflektierten und vom Nicol durchgelassenen Lichtvektor R_n in eine Reihe zu entwickeln hat. Bei streifendem Einfall hat man es bloß mit *einer* Reihe vor dem Grenzwinkel zu tun, da hinter demselben die Intensität Null ist. Es ergibt sich, daß in nächster Nähe des Grenzwinkels die vom Nicol durchgelassene Intensität nach dem Gesetze einer geraden Linie auf Null sinkt (Fig. 2). Die Grenze wird verschwinden bez. am undeutlichsten werden, wenn der Winkel zwischen Intensitätskurve und der Abszissenachse Null oder ein Minimum ist (als Abszissen sind die Sinus des Austrittswinkels Φ aufgetragen). Fällt Licht im isotropen Medium ein unter dem Winkel Φ ($\sin \Phi = l$, $\Phi =$ Grenzwinkel, $\bar{l} = \sin \bar{\Phi}$), so ergeben sich für den Lichtvektor *zwei* Reihenentwickelungen

$$R_n = A + B \sqrt{\bar{l} - l} + C(\bar{l} - l) \dots l < \bar{l},$$

$$R_n = A - iB \sqrt{l - \bar{l}} + C(\bar{l} - l) \dots l > \bar{l},$$

deren erste vor, deren zweite hinter dem Grenzwinkel gültig ist. Das Unendlichwerden des Gradienten (bei $l = \bar{l}$), die Diskontinuität in den Reihenentwickelungen und auch die Sichtbarkeit der Grenzkurve wird durch das mittlere Glied bedingt. Ist B gleich Null oder sein Modul ein Minimum, so wird die Grenze verschwinden oder am undeutlichsten werden. Zu genau demselben Resultat führt die Diskussion der Intensitätskurve. Es ergibt sich hierbei ganz allgemein, daß unabhängig von der Polarisation des einfallenden Lichtes die Grenze bei genau demselben Nicolazimut verschwindet wie bei streifen-der Inzidenz, ein Umstand, der bekanntlich durch Norrenberg und Pulfrich experimentell festgestellt wurde, aber von theoretischer Seite bis jetzt bestritten wird.¹⁾

Die nachfolgenden Abschnitte befassen sich mit Spezialisierungen. Die erste betrifft verschwindend kleine Doppelbrechung in zweiachsigen Kristallen, wobei sich eine einfache Formel für das Azimut Ψ ergibt, die zweite behandelt bei endlich vorausgesetzter Doppelbrechung die charakteristischen Hauptpunkte der Grenzkurven, die letzte befaßt sich mit ein-

1) P. Kaemmerer, Inaug.-Diss. Göttingen 1904.



achsigen Kristallen, wobei sich die Formeln von Závíska ergeben.

a) Für ein isolierendes homogenes kristallinisches Medium gelten nach Maxwell die Gleichungen

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_m}{\partial t} = \frac{\partial Z_e}{\partial y} - \frac{\partial Y_e}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y_m}{\partial t} = \frac{\partial X_e}{\partial z} - \frac{\partial Z_e}{\partial x}, \\ \frac{\partial Z_m}{\partial t} = \frac{\partial Y_e}{\partial x} - \frac{\partial X_e}{\partial y}, \end{array} \right.$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u_e}{\partial t} = \frac{\partial Y_m}{\partial z} - \frac{\partial Z_m}{\partial y}, \quad \frac{\partial v_e}{\partial t} = \frac{\partial Z_m}{\partial x} - \frac{\partial X_m}{\partial z}, \\ \frac{\partial w_e}{\partial t} = \frac{\partial X_m}{\partial y} - \frac{\partial Y_m}{\partial x}. \end{array} \right.$$

Das benutzte Koordinatensystem ist das französische, $X_m Y_m Z_m$ bez. $X_e Y_e Z_e$ sind Komponenten der magnetischen bez. elektrischen Feldstärke, $u_e v_e w_e$ jene der elektrischen Induktion. Zwischen $X_e \dots$ und $u_e \dots$ bestehen die Relationen

$$(1a) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_e = b_{11} X_e + b_{12} Y_e + b_{13} Z_e, \\ v_e = b_{12} X_e + b_{22} Y_e + b_{23} Z_e, \\ w_e = b_{13} X_e + b_{23} Y_e + b_{33} Z_e. \end{array} \right.$$

In dem hier benutzten *elektromagnetischen* Maße sind die b_{hk} reziproke Geschwindigkeitsquadrate, und darstellbar durch die dem Hauptkoordinatensysteme entsprechenden Werte

$$V^2 b_{11} = K_1, \quad V^2 b_{22} = K_2, \quad V^2 b_{33} = K_3.$$

In einem isotropen Medium sind die Dielektrizitätskonstanten $K_1 K_2 K_3$ einander gleich und man kann die in der Weber'schen Zahl V vorkommende Längeneinheit stets so wählen, daß die Größen $b_{11} = b_{22} = b_{33}$ in demselben gleich *Eins* werden. Die Maßzahlen der elektrischen Kraft und Induktion sind dann identisch.

Durch Auflösung von (1a) ergibt sich

$$(2a) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_e = a_{11} u_e + a_{12} v_e + a_{13} w_e, \\ Y_e = a_{12} u_e + a_{22} v_e + a_{23} w_e, \\ Z_e = a_{13} u_e + a_{23} v_e + a_{33} w_e. \end{array} \right.$$

Zwischen den Koeffizienten a_{hk} und b_{hk} bestehen die leicht herleitbaren Beziehungen

ziehung jener Gleichungen, zu welchen die Substitution der Werte (4) in (1a) führt, die Gleichungenreihe

$$A' = b_{11} F_1 + b_{12} F_2 + b_{13} F_3 = (l^2 + m^2 + n^2) F_1 \\ - l(l F_1 + m F_2 + n F_3) \text{ etc.}$$

oder, wenn $l^2 + m^2 + n^2 = \omega$ geschrieben wird,

$$(7) \quad \begin{cases} F_1(b_{11} + l^2 - \omega) + F_2(b_{12} + lm) + F_3(b_{13} + ln) = 0, \\ F_1(b_{12} + lm) + F_2(b_{22} + m^2 - \omega) + F_3(b_{23} + mn) = 0, \\ F_1(b_{13} + ln) + F_2(b_{23} + mn) + F_3(b_{33} + n^2 - \omega) = 0. \end{cases}$$

In einem nach allen Seiten ins Unendliche sich erstreckenden Medium sind die Richtungen der Phasen- und Extinktionsnormalen als gegebene Größen zu betrachten. Die Elimination der F_1, F_2, F_3 in (7) ergibt eine Determinante, die nach Trennung des Realen vom Imaginären in zwei Gleichungen zerfällt, welche die zugehörige Fortpflanzungsgeschwindigkeit Ω und den Absorptionsindex k zu ermitteln gestattete. Hiermit sind bis auf einen willkürlichen Faktor (R) die Größen F_1, F_2, F_3 bestimmbar und mit ihnen gemäß den Gleichungen (5) und (6) die anderen Amplituden $A B C, A' B' C'$.

c) Wir können unbeschadet der allgemeinen Gültigkeit setzen

$$(8) \quad F_1 = D_1 R, \quad F_2 = D_2 R, \quad F_3 = D_3 R,$$

wobei D_1, D_2, D_3 die Subdeterminanten der oben erwähnten Determinante

$$(9) \quad \begin{vmatrix} b_{11} + l^2 - \omega & b_{12} + lm & b_{13} + ln \\ b_{12} + lm & b_{22} + m^2 - \omega & b_{23} + mn \\ b_{13} + ln & b_{23} + mn & b_{33} + n^2 - \omega \end{vmatrix} = 0$$

bedeuten, gebildet aus irgend zwei horizontalen Zeilen derselben. Benutzen wir beispielsweise die erste und dritte, so ist

$$(10) \quad \begin{cases} D_1 = (b_{12} + lm)(b_{33} + n^2 - \omega) - (b_{13} + ln)(b_{23} + mn), \\ D_2 = (b_{13} + ln)^2 - (b_{11} + l^2 - \omega)(b_{33} + n^2 - \omega), \\ D_3 = (b_{11} + l^2 - \omega)(b_{23} + mn) - (b_{12} + lm)(b_{13} + ln). \end{cases}$$

Bezüglich dieser Subdeterminanten D bemerken wir, daß sie proportional sind den (eventuell komplexen) Richtungskosinusen der elektrischen Kraft; die Größe R ist ein Maß ihrer Stärke. Enthalten die Subdeterminanten einen gemeinschaftlichen Faktor,

so kann man diesen zu R hinüberziehen und kann unter den D_1, D_2, D_3 die von ihm befreiten Subdeterminanten verstehen.¹⁾

Statt (9) läßt sich auch setzen:

$$(b_{11} + l m) D_1 + (b_{22} + m^2 - \omega) D_2 + (b_{13} + l n) D_3 = 0.$$

d) Die etwas umständliche Reduktion der Determinante (9) vereinfacht sich nach Einführung der Haupt(Symmetrie)achsen des Mediums $x' y' z'$, welche mit dem Systeme $x y z$ verknüpft sind durch das Schema der Richtungskosinuse:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} & x & y & z \\ \hline x' & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ y' & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ z' & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{array} \right.$$

1) Die Benutzung der Subdeterminanten wird illusorisch, wenn das Koordinatensystem mit den Hauptsymmetrieachsen zusammenfällt, $b_{11} = b_{22} = b_{33} = 0$, und nebstbei $m = 0$ wird. Es tritt dies beim Totalreflektometer dann ein, wenn die Einfallsebene mit einer Hauptsymmetrieebene und das Einfallslot mit einer Hauptsymmetrieachse zusammenfällt. Die Größen D_1, D_2, D_3 lassen sich dann direkt bestimmen. Aus (7) folgt nämlich

$$F_1 (b_{11} - n^2) + F_2 l n = 0, \quad F_2 (b_{22} - l^2 - n^2) = 0, \quad l n F_1 + F_2 (b_{33} - l^2) = 0.$$

Damit ergeben sich zwei Fälle, α , β).

$$\alpha) \quad F_2 = 0, \quad b_{22} - l^2 - n^2 \geq 0$$

und

$$\begin{vmatrix} b_{11} - n^2, & l n \\ l n, & b_{33} - l^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{und} \quad F_1 = R l n, \quad F_3 = R (n^2 - b_{11}),$$

daher

$$D_2 = 0, \quad D_1 = l n, \quad D_3 = (n^2 - b_{11}),$$

oder β)

$$F_2 \geq 0, \quad b_{22} = l^2 + n^2 \quad \text{und} \quad F_1 = F_3 = 0,$$

daher

$$D_1 = 0, \quad D_2 = 1, \quad D_3 = 0.$$

Wären nämlich auch F_1, F_2 von Null verschieden, so müßte noch die letzt aufgeschriebene Determinante gelten, welche mit den Bedingungen $F_2 \geq 0, b_{22} = l^2 + n^2$ in Widerspruch steht.

Diesen Ausnahmefall werden wir später nicht eigens untersuchen, da derselbe sich aus den allgemein gültigen Formeln als Grenzfall ergibt, wenn man die Winkel zwischen den Achsen xyz und den Hauptsymmetrieachsen unendlich klein werden läßt.

Die Komponenten des Vektors lmn im System $x'y'z'$ seien L, M, N , wobei

$$L = \alpha_1 l + m \alpha_2 + n \alpha_3 \text{ etc.};$$

ferner ist in ihm

$$b_{12} = b_{13} = b_{23} = 0 \text{ und } b_{11} = \bar{b}_{11} = 1/v_1^2, \quad \bar{b}_{22} = 1/v_2^2, \quad \bar{b}_{33} = 1/v_3^2,$$

wobei die v_1, v_2, v_3 Hauptlichtgeschwindigkeiten bedeuten.

Man findet so statt (9), wo die eben genannten Substitutionen einzuführen sind,

$$(11a) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{L^2}{v_1^2 (L^2 + M^2 + N^2) - 1} + \frac{M^2}{v_2^2 (L^2 + M^2 + N^2) - 1} \\ & + \frac{N^2}{v_3^2 (L^2 + M^2 + N^2) - 1} = 0. \end{aligned} \right.$$

oder nach Einführung der Werte LMN

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{(l \alpha_1 + m \alpha_2 + n \alpha_3)^2}{v_1^2 (l^2 + m^2 + n^2) - 1} + \frac{(l \beta_1 + m \beta_2 + n \beta_3)^2}{v_2^2 (l^2 + m^2 + n^2) - 1} \\ & + \frac{(l \gamma_1 + m \gamma_2 + n \gamma_3)^2}{v_3^2 (l^2 + m^2 + n^2) - 1} = 0. \end{aligned} \right.$$

Wir werden im folgenden die Reflexion und Brechung an der Grenzebene $z=0$ zwischen einem isotropen ($z < 0$) und kristallinen Medium ($z > 0$) in Betracht ziehen.

Die Längen (oder Zeiteinheit) wählen wir derart, daß die Lichtgeschwindigkeit im isotropen Medium Eins wird. Es ist dann $v_1 = 1/N_1, v_2 = 1/N_2, v_3 = 1/N_3$, wobei N_1, N_2, N_3 Hauptbrechungs-exponenten vorstellen, jenen im isotropen Medium gleich 1 gesetzt. Die Einfallsebene werde zur xz -Ebene gemacht. Es ist dann nicht nur für die einfallende, sondern auch für alle aus ihr entstehenden Wellen $m=0$ und alle l identisch und gleich $\sin \Phi$, wenn Φ den Einfallswinkel oder Austrittswinkel im isotropen Medium bedeutet.

Nach diesen Festsetzungen erhält man statt (12) eine Gleichung der Form

$$(13) \quad f(n, l) = a_0 n^4 + a_1 n^3 + a_2 n^2 + a_3 n + a_4 = 0,$$

wobei

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} & a_0 = b_{33}, \quad a_1 = 2l b_{13}, \quad a_2 = l^2 (b_{11} + b_{33}) - W_1 - U_1, \\ & a_4 = N_1^2 N_2^2 N_3^2 - l^2 (U_1 + V_1) + l^4 b_{11}, \quad a_3 = 2l (P_1 + b_{13} l^2). \end{aligned} \right.$$

Dabei ist gesetzt

$$(15) \quad b_{ij} = N_1^2 \alpha_i \alpha_j + N_2^2 \beta_i \beta_j + N_3^2 \gamma_i \gamma_j, \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, 2, 3.$$

$$(16) \quad \begin{cases} P_1 = N_1^2 N_2^2 \gamma_1 \gamma_2 + N_1^2 N_3^2 \beta_1 \beta_2 + N_2^2 N_3^2 \alpha_1 \alpha_2, \\ Q_1 = N_1^2 N_2^2 \gamma_1 \gamma_2 + N_1^2 N_3^2 \beta_1 \beta_2 + N_2^2 N_3^2 \alpha_1 \alpha_2, \\ R_1 = N_1^2 N_2^2 \gamma_2 \gamma_3 + N_1^2 N_3^2 \beta_2 \beta_3 + N_2^2 N_3^2 \alpha_2 \alpha_3, \\ W_1 = N_1^2 N_2^2 \gamma_1^2 + N_1^2 N_3^2 \beta_1^2 + N_2^2 N_3^2 \alpha_1^2, \\ U_1 = N_1^2 N_2^2 \gamma_2^2 + N_1^2 N_3^2 \beta_2^2 + N_2^2 N_3^2 \alpha_2^2, \\ V_1 = N_1^2 N_2^2 \gamma_3^2 + N_1^2 N_3^2 \beta_3^2 + N_2^2 N_3^2 \alpha_3^2. \end{cases}$$

Die Gleichung (13) läßt sich auch so transformieren, daß in ihr nur die Größen a_{hk} vorkommen.

Man hat dann in (14) statt $P_1 Q_1 R_1 U_1 V_1 W_1$ die Werte aus Gleichung (3a) einzuführen, wobei zu bemerken ist, daß die Determinante Δ_b eine Invariante ist, für welche

$$\bar{b}_{11} \cdot \bar{b}_{22} \cdot \bar{b}_{33} = N_1^2 N_2^2 N_3^2$$

zu setzen ist. Desgleichen ist einzuführen (analog mit (3a))

$$\begin{aligned} \Delta_a \cdot b_{13} &= a_{23} a_{12} - a_{22} a_{13} \\ \Delta_a \cdot b_{12} &= a_{13} a_{23} - a_{33} a_{21} \\ \Delta_a \cdot b_{23} &= a_{12} a_{13} - a_{11} a_{23} : \quad \Delta_a = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix} = (N_1 N_2 N_3)^{-2}. \\ \Delta_a \cdot b_{11} &= a_{22} a_{33} - a_{23}^2 \\ \Delta_a \cdot b_{22} &= a_{33} a_{11} - a_{13}^2 \\ \Delta_a \cdot b_{33} &= a_{11} a_{22} - a_{12}^2 \end{aligned}$$

Setzt man noch $n/l = \operatorname{ctg} \varphi$, so ergibt sich statt (13)

$$(16a) \quad \begin{cases} \operatorname{ctg}^4 \varphi (a_{11} a_{22} - a_{12}^2) + 2 \operatorname{ctg}^2 \varphi (a_{22} a_{13} - a_{23} a_{21}) \\ + \operatorname{ctg}^2 \varphi (a_{22} a_{33} - a_{23}^2 + a_{11} a_{22} - a_{12}^2 - \frac{a_{11} + a_{22}}{l^2}) \\ + 2 \operatorname{ctg} \varphi \left[\frac{a_{12}}{l^2} + a_{32} a_{12} - a_{23} a_{13} \right] \\ + a_{22} a_{33} - a_{23}^2 - \frac{a_{22} + a_{33}}{l^2} + \frac{1}{l^4} = 0. \end{cases}$$

Dies ist bis auf die Bezeichnung die von Kirchhoff¹⁾ abgeleitete biquadratische Gleichung (h bei Kirchhoff gleich $1/l$).

1) G. Kirchhoff, Ges. Abb. p. 371.

Die Größe φ , wenn reell, repräsentiert den Brechungswinkel im Kristall. Es ist nämlich laut (4a)

$$n/l = (n_1 - i n_2 k)/(l_1 - i l_2 k)$$

und bei extinktionsfreien Wellen ($k=0$) $n_1 = \cos \varphi$, $l_1 = \sin \varphi$.

An die Stelle der Gleichungen (10) tritt wegen $m=0$:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_1 = -(Q_1 + l^2 b_{12} + l n b_{23}), \\ D_2 = -U_1 + l^2 b_{11} + 2 b_{13} n l + n^2 b_{33}, \\ D_3 = -R_1 - l n b_{12} - n^2 b_{23}; \\ \text{aus ihnen berechnet sich} \\ S = l D_3 - n D_1 = -l R_1 + n Q_1. \end{array} \right.$$

Der Vergleich mit (5) zeigt, daß S mit B proportional ist.

e) Ist das kristallinische Medium einachsig (mit z' als optischer Achse, daher $v_1 = v_2$), so zerfällt (11a) und auch (12) in Faktoren. Setzt man in denselben noch $m=0$, so gilt für die ordentliche Welle

$$(17a) \quad l^2 + n^2 = N_1^2 = N_o^2,$$

für die außerordentliche

$$(17b) \quad n^2 b_{33} + 2 n l b_{13} + l^2 b_{11} - N_o^2 N_e^2 = 0.$$

Dabei ist $N_1 = N_2 = N_o$ der ordentliche, $N_3 = N_e$ der außerordentliche Index und

$$b_{33} = N_o^2 + (N_e^2 - N_o^2) \gamma_3^2, \quad b_{13} = \gamma_1 \gamma_3 (N_e^2 - N_o^2), \\ l^2 b_{11} - N_o^2 N_e^2 = (l^2 - N_e^2) N_o^2 + l^2 \gamma_1^2 (N_e^2 - N_o^2).$$

Wir führen aus (17a) bez. (17b) die Größe n^2 in (17) ein und bekommen so nach Weglassung eines irrelevanten Faktors $(N_e^2 - N_o^2)(\gamma_1 n - \gamma_3 l)$ für D_1, D_2, D_3, S der ordentlichen Welle die Werte

$$(17c) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_1 = \gamma_2 n_1, \quad D_2 = -(\gamma_1 n - \gamma_3 l), \quad D_3 = -\gamma_2 l, \\ S = -\gamma_2 N_o^2. \end{array} \right.$$

Für die außerordentliche Welle gilt nach Weglassung des Faktors $(N_e^2 - N_o^2) \gamma_2$

$$(17d) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_1 = \gamma_1 (N_o^2 - l^2) - l n \gamma_3, \quad D_2 = N_o^2 \gamma_2, \\ S = N_o^2 \cdot (l \gamma_3 - n \gamma_1). \end{array} \right.$$

f) Wir betrachten noch die Verhältnisse im isotropen Medium (Fig. 1). Für die von links unten im isotropen Medium einfallende und in ihm reflektierte Welle gilt

$$l = \cos(90^\circ - \Phi) = \sin \Phi.$$

Für eine Welle, die entgegen der Richtung der reflektierten einfiel, wäre $l = \cos(90^\circ + \Phi)$ entgegengesetzt gleich.

Für die einfallende Welle ist $n = \cos \Phi$, für die reflektierte $n = \cos(180^\circ - \Phi) = -\cos \Phi$. In der ersteren zählen wir die in die Einfallsebene fallende Amplitude R_d der magne-

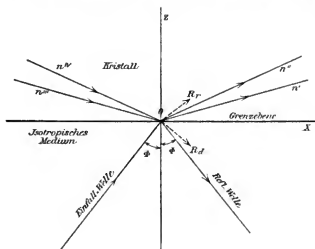


Fig. 1.

tischen Kraft positiv rechts nach unten, setzen also $A = R_d \cos \Phi$, $C = -R_d \sin \Phi$.

In der reflektierten Welle zählen wir die Amplitudenrichtung positiv nach oben, setzen also $A = R_r \cos \Phi$, $C = R_r \sin \Phi$, unter R_r die in die Einfallsebene fallende Komponente verstanden. Die senkrecht zur Einfallsebene stehenden Amplituden der magnetischen Kraft seien B_d bez. B_r im einfallenden bez. reflektierten Strahl. Da nach der früher gemachten Festsetzung die elektromagnetischen Maßzahlen der elektrischen Kraft und Induktion im isotropen Medium einander gleich

sind, so gilt für die Amplitudenkomponenten der *elektrischen Kraft* laut (6)

$$(18) \quad \begin{cases} A' = -\cos \Phi \cdot B_d, & B' = R_d, & C' = \sin \Phi \cdot B_d \\ & \text{(für die einfallende Welle),} \\ A' = \cos \Phi \cdot B_r, & B' = -R_r, & C' = \sin \Phi \cdot B_r \\ & \text{(für die reflektierte Welle).} \end{cases}$$

Für die *magnetische* Komponente ist dem obigen zufolge

$$(19) \quad \begin{cases} A = R_d \cos \Phi, & B = B_d, & C = -R_d \sin \Phi \\ & \text{(für die einfallende Welle),} \\ A = R_r \cos \Phi, & B = B_r, & C = R_r \sin \Phi \\ & \text{(für die reflektierte Welle),} \end{cases}$$

g) Ist das isotrope Medium stärker brechend als das kristallinische, so besitzt bekanntermaßen die biquadratische Gleichung (16a) daher auch die Gleichung (18) zwei *positive* Wurzeln $n'n''$ und zwei *negative* $n'''n''$, solange als der Einfallswinkel kleiner bleibt als der *untere* Grenzwinkel der totalen Reflexion. Die n' , n'' (vgl. Fig. 1) entsprechen Wellen, die sich von der Grenzebene entfernen, die n''' , n'' solchen, die sich ihr nähern. Da die Grenzbedingungen zu vier Gleichungen führen, so lassen sich zwei Reflexionsprobleme lösen.

a) Es fällt im isotropen Medium beliebig polarisiertes Licht von links unten (Fig. 1) auf die Grenzebene. Es sind zu bestimmen die Teilamplituden R_r , B_r im reflektierten Licht und die beiden Amplituden der gebrochenen Wellen $n'n''$, deren Polarisation durch die Gesetze der Doppelbrechung schon vorgeschrieben ist.

β) Es fällt von links oben im Kristall die Welle n''' (oder n'') mit einer durch die Wellennormale vorgeschriebenen linearen Polarisation auf die Grenzebene; zu bestimmen sind die Teilamplituden R_r , B_r im gebrochenen Licht und die Amplituden der beiden reflektierten Wellen $n'n''$, deren Polarisation wieder durch die Gesetze der Doppelbrechung vorgeschrieben ist.

Die Lösung beider Aufgaben hat der Bedingung des kontinuierlichen Überganges der elektrischen und magnetischen Tangentialkraft beim Übergang durch die Grenzebene hindurch zu genügen. Wir beschäftigen uns zuerst mit der Aufgabe a).

h) Die in (17) vorkommenden Subdeterminanten $D_1 D_2 D_3$ und S sind Funktionen von (n, l) und sollen mit $D_1' D_2' D_3' S', \dots D_1'' D_2'' D_3'' S''$ bezeichnet werden, wenn n durch $n' n'' \dots n^{IV}$ ersetzt wird. Desgleichen soll der in (8) vorkommende Faktor mit R', R'', R''', R^{IV} bezeichnet werden.

Die Kontinuität der elektrischen Tangentialkomponenten ergibt also bei Benutzung der Gleichungen (18), (19), und (8) die zwei Grenzbedingungen

$$(20) \quad D_1' R' + D_1'' R'' = \cos \Phi (B_r - B_d),$$

$$(21) \quad D_2' R' + D_2'' R'' = R_d - R_r.$$

Die magnetischen Tangentialkomponenten im Kristall sind gegeben durch (5) und lassen sich schreiben in der Form

$$A = n F_s = n D_2 R; \quad B = R(l D_3 - n D_1) = R S \quad (\text{vgl. (17)}).$$

Ihre Kontinuität führt zu

$$(22) \quad n' D_2' R' + n'' D_2'' R'' = (R_d + R_r) \cos \Phi,$$

$$(23) \quad R' S' + R'' S'' = B_d + B_r.$$

Wir drücken zuerst R_r, B_r, R_d, B_d durch R', R'' aus und bekommen aus (20), (23) und (21), (22)

$$(24) \quad \begin{cases} 2 \cos \Phi \cdot R_d = f' R' + f'' R'', & 2 \cos \Phi \cdot R_r = R' g' + R'' g'', \\ 2 \cos \Phi \cdot B_d = F' R' + F'' R'', & 2 \cos \Phi \cdot B_r = R' G' + R'' G'', \end{cases}$$

wobei abkürzungshalber gesetzt ist:

$$(25) \quad \begin{cases} f' = D_2' (n' + \cos \Phi), & S' \cos \Phi + D_1' = G', \\ g' = D_2' (n' - \cos \Phi), & S' \cos \Phi - D_1' = F', \\ f'' = D_2'' (n'' + \cos \Phi), & S'' \cos \Phi + D_1'' = G'', \\ g'' = D_2'' (n'' - \cos \Phi), & S'' \cos \Phi - D_1'' = F''. \end{cases}$$

In (24) ergibt das Gleichungenpaar, welches R_d, B_d enthält,

$$(26) \quad \Delta \cdot R' = 2 \cos \Phi \begin{vmatrix} R_d & f'' \\ B_d & F'' \end{vmatrix}; \quad \Delta \cdot R'' = 2 \cos \Phi \begin{vmatrix} f' & R_d \\ F' & B_d \end{vmatrix},$$

wobei gesetzt ist

$$(26a) \quad \Delta = f' F'' - F' f''.$$

Die Substitution von (26) in das andere Gleichungenpaar in (24) ergibt

$$(27) \quad R_r = R_d \varrho_1 + B_d \varrho_2, \quad B_r = R_d \pi_1 + B_d \pi_2,$$

wobei

$$(28) \quad \begin{cases} \Delta \cdot \varrho_1 = g' F'' - g'' F', & \Delta \cdot \pi_1 = G' F'' - G'' F', \\ \Delta \cdot \varrho_2 = g'' f' - g' f'', & \Delta \cdot \pi_2 = G'' f' - G' f''. \end{cases}$$

Damit ist die Aufgabe als gelöst zu betrachten.

Man ersieht aus (26), daß $K' = 0$ wird, d. h. die gebrochene Welle n' *nicht* auftritt, wenn das einfallende Licht entsprechend der Bedingung $R_d F'' = B_d f''$ (uniradial) polarisiert ist. Diese Polarisation ist eine lineare, solange n'' , das *allein* in F'' , f'' algebraisch vorkommt, reell ist, sie ist elliptisch, wenn n'' komplex wird. Ganz ebenso tritt die Welle n'' nicht auf bei einer durch die Gleichung

$$B_d f' = R_d F'$$

bestimmten (uniradialen) Polarisation.

Die in (28) vorkommenden Größen $\pi_1, \pi_2, \varrho_1, \varrho_2$ hängen von n', n'', l ab. Zwischen ihren Derivationen bestehen gewisse, für das Folgende wichtige Relationen, die wir, ohne die leichte Rechnung auszuführen, bloß angeben, nämlich

$$(29) \quad \frac{\partial \varrho_1}{\partial n''} \cdot \frac{\Delta^2}{F''} = - \frac{\partial \varrho_2}{\partial n''} \cdot \frac{\Delta^2}{f'} = \tilde{\Theta}_1; \quad \frac{\partial \pi_1}{\partial n''} \cdot \frac{\Delta^2}{F''} = - \frac{\partial \pi_2}{\partial n''} \cdot \frac{\Delta^2}{f'} = \tilde{\Theta}_2,$$

$$(30) \quad \frac{\partial \varrho_1}{\partial n'} \cdot \frac{\Delta^2}{F''} = - \frac{\partial \varrho_2}{\partial n'} \cdot \frac{\Delta^2}{f''} = \Theta_1; \quad \frac{\partial \pi_1}{\partial n'} \cdot \frac{\Delta^2}{F''} = - \frac{\partial \pi_2}{\partial n'} \cdot \frac{\Delta^2}{f''} = \Theta_2.$$

Dabei ist $\Delta = f' F'' - F' f''$ und

$$(31) \quad \tilde{\Theta}_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial g''}{\partial n''} & \frac{\partial f''}{\partial n''} & \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ g'' & f'' & F'' \\ g' & f' & F' \end{vmatrix}; \quad \tilde{\Theta}_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial G''}{\partial n''} & \frac{\partial f''}{\partial n''} & \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ G'' & f'' & F'' \\ G' & f' & F' \end{vmatrix},$$

$$(32) \quad \Theta_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial g'}{\partial n'} & \frac{\partial f'}{\partial n'} & \frac{\partial F'}{\partial n'} \\ g' & f' & F' \\ g'' & f'' & F'' \end{vmatrix}; \quad \Theta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial G'}{\partial n'} & \frac{\partial f'}{\partial n'} & \frac{\partial F'}{\partial n'} \\ G' & f' & F' \\ G'' & f'' & F'' \end{vmatrix}.$$

1) Wir wenden uns zur Lösung der zweiten Aufgabe β). In der Richtung n''' (Fig. 1) fällt eine linear polarisierte Welle auf die Grenzebene, veranlaßt *zwei* reflektierte Wellen $n' n''$ und *eine* gebrochene $B_r R_r$ im isotropen Medium; R''' ist als

gegeben zu betrachten, $R' R'' R''' B_r$ sind zu bestimmen. Die Kontinuität der tangentialen elektrischen Kraft ergibt wie oben

$$(33) \quad D_1' R' + D_1'' R'' + D_1''' R''' = B_r \cos \Phi,$$

$$(34)^1) \quad D_2' R' + D_2'' R'' + D_2''' R''' = -R_r.$$

Kontinuität der magnetischen Tangentialkraft ergibt

$$(35) \quad n' D_2' R' + n'' D_2'' R'' + n''' D_2''' R''' = R_r \cos \Phi,$$

$$(36) \quad R' S' + R'' S'' + R''' S''' = B_r.$$

Aus Gleichungen (33) und (36) folgt, wenn letztere mit $\cos \Phi$ multipliziert wird, durch Addition und Subtraktion und unter Benutzung von (25)

$$(37) \quad G' R' + G'' R'' + G''' R''' = 2 \cos \Phi \cdot B_r,$$

$$(38) \quad F' R' + F'' R'' + F''' R''' = 0.$$

Ebenso aus (34) und (35)

$$(39) \quad R' f' + R'' f'' + R''' f''' = 0,$$

$$(40) \quad R' g' + R'' g'' + R''' g''' = 2 \cos \Phi \cdot R_r.$$

Aus (38), (39) folgt

$$(41) \quad \frac{R'}{R''} = \frac{f' F''' - F'' f'''}{f' F'' - F'' f'}; \quad \frac{R''}{R'''} = \frac{f'' F' - F' f'}{f'' F' - f' F''}.$$

Die Substitution dieser Werte in (37) und (40) ergibt schließlich

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_1 = 2 \Delta \cos \Phi; \quad \Delta_1 \frac{R_r}{R'''} = \begin{vmatrix} g' & f' & F' \\ g'' & f'' & F'' \\ g''' & f''' & F''' \end{vmatrix}; \\ \Delta_1 \frac{B_r}{R''} = \begin{vmatrix} G' & f' & F' \\ G'' & f'' & F'' \\ G''' & f''' & F''' \end{vmatrix}. \end{array} \right.$$

Damit ist auch diese Aufgabe als gelöst zu betrachten.

Fällt an Stelle der Welle n''' die Welle n^{iv} ein, so ist in (42) statt $R''' g''' f''' F'''$ zu setzen $R^{iv} g^{iv} f^{iv} F^{iv}$. Die Diskussion der Formeln (42), (27) erheischt ein näheres Eingehen auf das Verhalten der Wurzeln der biquadratischen Gleichung (13).

k) Wir bemerken zuerst, daß der biquadratischen Gleichung entgegengesetzt gleiche Wurzeln entsprechen, wenn statt $l - l$

1) D_1''' , D_2''' , f''' etc. sind die Werte der Größen in (17), (25) mit dem Argumente $n = n'''$; ähnlich ist D_1^{iv} etc. zu verstehen.

gesetzt wird, d. h. wenn im isotropen Medium das Licht von der *anderen* (rechten) Seite des Lotes einfällt (Fig. 1).

Nach Überschreitung eines gewissen Einfallswinkels ($\Phi = \bar{\Phi}$, $\sin \Phi = \bar{l}$) werden von den vier reellen Wurzeln *zwei* (wir nennen sie n' , n'' , vgl. Fig. 1) komplex von der Form $p + qi$. Das Komplexwerden beginnt mit Gleichheit derselben bei dem kleineren (unteren) Grenzwinkel $\Phi = \bar{\Phi}$. Die anderen zwei Wurzeln n'' , n'' sind noch reell bis zum oberen Grenzwinkel $\Phi = \bar{\Phi}$, werden hier einander gleich und sodann komplex.

Da die mit l bezeichnete, allen Wellen gemeinsame Größe, reell ist, ferner $m=0$ ist, muß das l_2 und m_2 in (4a) Null werden; n_2 ist dann ± 1 . Die Extinktionsnormale der komplex gewordenen Wellen fällt daher bei den Wellen n' , n'' in die positive z -Achse, bei den Wellen n''' , n'' , welche zur Grenzebene eilen, in die entgegengesetzte Richtung. Ist $\bar{n}' = \bar{n}$ der gemeinschaftliche Wert der Wurzeln n' , n''' bei $l = \bar{l}$, so muß nach einem bekannten algebraischen Satze für $l = \bar{l}$, $n = \bar{n}$ gelten $\partial f(n, l) / \partial n = 0$.

Die Gleichung (13) läßt sich ersetzen durch die abbrechende Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} f(n, l) = f(\bar{n}, \bar{l}) + (l - \bar{l}) \frac{\partial f}{\partial l} + (n - \bar{n}) \frac{\partial f}{\partial n} \\ + \frac{1}{2} \left[(l - \bar{l})^2 \frac{\partial^2 f}{\partial l^2} + 2(l - \bar{l})(n - \bar{n}) \frac{\partial^2 f}{\partial n \partial l} \right. \\ \left. + (n - \bar{n})^2 \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right] + \dots = 0, \end{aligned}$$

wobei in den Derivation $l = \bar{l}$ und $n = \bar{n}$ zu setzen ist.

In der nächsten Umgebung von $l = \bar{l}$, $n = \bar{n}$ hat man bis auf zu vernachlässigende Größen

$$(l - \bar{l}) \frac{\partial f}{\partial l} + \frac{1}{2} (n - \bar{n})^2 \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = 0,$$

oder

$$(n - \bar{n})^2 = \bar{\gamma}^2 (\bar{l} - l),$$

wobei

$$\bar{\gamma}^2 = -2 \frac{\partial f}{\partial l} \bigg|_l \frac{\partial^2 f}{\partial n^2}.$$

Die Größe $\bar{\gamma}^2$ ist notwendigerweise positiv, weil für $\bar{l} \geq l$, \bar{n} und n noch reell ist. Versteht man unter $\bar{\gamma}$ den *absoluten* Betrag der Wurzel von $\bar{\gamma}^2$, so gilt für $l < \bar{l}$ (vor der Grenze)

$$n - \bar{n} = \pm \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l}$$

und nach Überschreitung des Grenzwinkels ($l > \bar{l}$)

$$n - \bar{n} = \pm i\bar{\gamma}\sqrt{l - \bar{l}}.$$

Eine dieser Wurzeln ist n' , die andere n'' . Für $l = \bar{l}$ ist dn/dl unendlich groß.

Nun gilt für die von der Grenzebene sich wegbewegende reale gebrochene Welle n' , deren Wellennormale mit dem Lote z den Winkel φ' einschließt,

$$n' = l \operatorname{ctg} \varphi', \quad dn'/dl = \operatorname{ctg} \varphi' - \frac{l}{\sin^2 \varphi} \frac{d\varphi'}{dl}.$$

Weil φ' von Null verschieden ist, kann das Unendlichwerden von dn'/dl im Grenzwinkel nur so eintreten, daß $d\varphi'/dl$ unendlich groß wird, und weil φ' mit wachsendem Φ oder (l) wächst, muß dn'/dl wesentlich negativ sein. Wir haben also in der Nähe des unteren Grenzwinkels und *vor demselben*:

$$(43) \quad \begin{cases} n' - \bar{n} = +\bar{\gamma}(\bar{l}, \bar{n})\sqrt{\bar{l} - l} = +\bar{\gamma}\sqrt{\bar{l} - l}, \\ n'' - \bar{n} = -\bar{\gamma}\sqrt{\bar{l} - l}. \end{cases}$$

Hinter dem Grenzwinkel ($l > \bar{l}$) wird n' komplex, sein imaginärer Bestandteil muß jedoch negativ sein, da die Amplituden mit wachsendem z abnehmen müssen. Es ist also

$$(44) \quad \begin{cases} n' - \bar{n} = -i\bar{\gamma}\sqrt{l - \bar{l}} \\ \text{und} \\ n'' - \bar{n} = +i\bar{\gamma}\sqrt{l - \bar{l}}. \end{cases}$$

Die Welle n'' , welche, falls n'' reell ist, sich zur Grenzebene bewegt, muß also eine in dieser Richtung abnehmende Amplitude besitzen, falls n'' komplex wird. Ganz ebenso hat man an der oberen Grenze ($l = \bar{l}$), wo die Wurzeln n''' und n^{iv} zusammenfallen in \bar{n} , und zwar *vor dem* Grenzwinkel

$$(44a) \quad \begin{cases} n'' - \bar{n} = \bar{\gamma}\sqrt{\bar{l} - l}, \quad n^{iv} - \bar{n} = -\bar{\gamma}\sqrt{\bar{l} - l}; \\ \text{hinter demselben} \\ n'' - \bar{n} = -i\bar{\gamma}\sqrt{l - \bar{l}}, \quad n^{iv} - \bar{n} = i\bar{\gamma}\sqrt{l - \bar{l}}. \end{cases}$$

1) Die Formel (42) gibt die Amplituden der ins isotrope Medium gebrochenen Welle, falls im Kristall die linear-polarisierte Welle n''' einfällt. Fällt der gebrochene Strahl mit dem Grenzstrahl zusammen ($\Phi = \bar{\Phi}$), so wird $n' = n'''$,

daher $g' = g'''$, $f' = f'''$, $F' = F'''$, $G' = G'''$ und $R_r = 0$, $B_r = 0$. Im Grenzstrahl ist also die Amplitude Null. Zwischen dem Grenzstrahl und der Grenzebene sind die Amplituden R_r , B_r laut (42) von Null verschieden, solange eine Welle mit komplexem n''' einfällt.

Diese wäre realisierbar, wenn der Kristall eine entsprechend dünne Planplatte wäre, über der sich genau dasselbe stark brechende Medium befindet wie unten. Fällt im oberen gewöhnliches Licht ein unter dem Winkel $\Phi > \bar{\Phi}$, so hat die entstehende gebrochene Welle im Kristall den Charakter der Welle n''' , die sich beim Austritte ins untere isotrope Medium in gewöhnliches Licht verwandelt. Es ist dies ein ähnlicher Vorgang wie beim Newtonschen Prismenexperiment, durch welches das Eindringen von Licht aus Glas in Luft bei totaler Reflexion nachgewiesen wird. Ist (wie beim Totalreflektometer) derartiges streifend einfallendes Licht n''' nicht vorhanden, so bleibt der Raum zwischen dem gebrochenen Grenzstrahl und der Grenzebene dunkel.

Die Amplituden B_r und R_r hängen in rein algebraischer Weise von n' , n''' , n'' , \bar{l} ab und werden beim unteren Grenzwinkel ($l = \bar{l}$, $n = \bar{n}$) Null. Eine einfache Reihenentwicklung für $l < \bar{l}$ und in der Nähe desselben gibt

$$(44b) \quad \left\{ \begin{aligned} R_r &= \frac{\partial R_r}{\partial n'} (n' - \bar{n}) + \frac{\partial R_r}{\partial n'''} (n''' - \bar{n}) \\ &\quad + \frac{\partial R_r}{\partial n''} (n'' - \bar{n}'') + \frac{\partial R_r}{\partial l} (l - \bar{l}). \end{aligned} \right.$$

Hierbei bedeutet \bar{n}'' den Wert des n'' beim unteren Grenzwinkel ($\bar{l} = \sin \bar{\Phi}$). Nun ist $n'' - \bar{n}''$ eine Größe der Ordnung $(l - \bar{l})$, weil für die Wurzel n'' unendlich starkes Wachsen erst beim oberen Grenzwinkel eintritt. Dagegen sind laut (43) $n' - \bar{n}$ und $n''' - \bar{n}$ von der Ordnung $\sqrt{l - \bar{l}}$. Man hat also bis auf zu vernachlässigende Größen

$$R_r = \bar{\gamma} \cdot \sqrt{l - \bar{l}} \left(\frac{\partial R_r}{\partial n'} - \frac{\partial R_r}{\partial n'''} \right)$$

und ebenso

$$B_r = \bar{\gamma} \cdot \sqrt{l - \bar{l}} \left(\frac{\partial B_r}{\partial n'} - \frac{\partial B_r}{\partial n'''} \right).$$

Die hier vorkommenden Derivationen sind an den Formeln (42) durchzuführen und nach Ausführung derselben ist $n' = n''' = \bar{n}$

zu schreiben. Von den in (42) vorkommenden Größen hängt zwar $\Delta_1 = 2 \cos \Phi (f' F'' - f'' F')$ von n' ab, aber weil R_r für $l = \bar{l}$, $n = \bar{n}$ Null wird, fällt das Glied mit $\partial \Delta_1 / \partial n'$ aus der Rechnung heraus und man hat dann

$$\frac{\Delta_1}{R_r''} \frac{\partial R_r}{\partial n'} = \begin{vmatrix} \frac{\partial g'}{\partial n'} & \frac{\partial f'}{\partial n'} & \frac{\partial F'}{\partial n'} \\ g'' & f'' & F'' \\ g''' & f''' & F''' \end{vmatrix}, \quad \frac{\Delta_1}{R_r''} \frac{\partial R_r}{\partial n''} = \begin{vmatrix} g' & f' & F' \\ g'' & f'' & F'' \\ \frac{\partial g''}{\partial n''} & \frac{\partial f''}{\partial n''} & \frac{\partial F''}{\partial n''} \end{vmatrix}.$$

Nun sind die g, f, F rationale ganze Funktionen der n ; dasselbe gilt von deren Derivationen nach n .

Ist $n' = n''$, so gilt $g' = g''$, ... und auch

$$\frac{\partial f'}{\partial n'} = \frac{\partial f''}{\partial n''} \text{ etc.}$$

Hieraus folgt für den Grenzwinkel

$$\frac{\Delta_1}{R_r''} \frac{\partial R_r}{\partial n'} = - \frac{\Delta_1}{R_r''} \frac{\partial R_r}{\partial n''} = \begin{vmatrix} \frac{\partial g'}{\partial n'} & \frac{\partial f'}{\partial n'} & \frac{\partial F'}{\partial n'} \\ g'' & f'' & F'' \\ g' & f' & F' \end{vmatrix} = - \Theta_1 \quad (\text{vgl. Formel (32)}).$$

Ganz ebenso ist

$$\frac{\Delta_1}{R_r''} \frac{\partial B_r}{\partial n'} = - \frac{\Delta_1}{R_r''} \frac{\partial B_r}{\partial n''} = - \Theta_2.$$

Daher in der Nähe und vor dem Grenzwinkel

$$R_r = - \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l} \cdot \frac{2 R_r''}{\Delta_1} \Theta_1; \quad B_r = - \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l} \cdot \frac{2 R_r''}{\Delta_1} \Theta_2.$$

Fällt das gebrochene Licht auf ein Nicolprisma, dessen Polarisationssebene mit der Einfallsebene den Winkel Ψ ¹⁾ einschließt, so gilt für die Amplitude H des durchgelassenen (magnetischen) Lichtvektors

$$(45) \quad H = - \frac{2 R_r''}{\Delta_1} \cdot \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l} (\Theta_1 \cos \Psi + \Theta_2 \sin \Psi).$$

1) Bezüglich des Winkels Ψ bemerken wir folgendes. Die Amplitude der in die Einfallsebene fallenden magnetischen Schwingung R_r steht senkrecht auf dem ins isotrope Medium austretenden Strahle und wird laut Festsetzung (Fig. 1) positiv gezählt in einer Richtung, die für das beobachtende Auge rechts gelegen ist. Die Amplitude B_r hat die Richtung der positiven y -Achse. Es wächst also Ψ von der Richtung R_r ausgehend gegen $+y$ zu. Man kann es auch folgendermaßen ausdrücken. Fällt die Polarisationssebene des Nicols mit der Einfallsebene zusammen, so ist der Nicol links zu drehen, wenn Ψ wachsen soll.

Vor dem unteren Grenzwinkel ist $n' n''$ reell, und gleiches gilt von den Funktionen dieser Größen $\Delta_1, \Theta_1, \Theta_2$. Das Quadrat von H ist also ein Maß der durchgelassenen Lichtintensität

$$(46) \quad J = \left(\frac{2 R'''}{\Delta_1} \bar{\gamma} \right)^2 (\Theta_1 \cos \psi + \Theta_2 \sin \psi)^2 (\bar{l} - l).$$

In einem Koordinatensysteme, dessen Abszissenachse das l , und dessen Ordinaten J sind, hat die Intensitätskurve (Fig. 2)

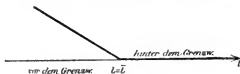


Fig. 2.

die Form einer *gebrochenen* Linie. In dieser Diskontinuität liegt der Grund für die Sichtbarkeit der Grenze.

Offenbar verschwindet dieselbe für ein ψ , welches der Bedingung

$$(47) \quad \Theta_1 \cos \psi + \Theta_2 \sin \psi = 0$$

genügt und hat senkrecht zu diesem Azimute ihre größte Schärfe. (Der Strich über den Θ soll *hier* andeuten, daß in ihnen zu setzen ist $n' = \bar{n}$, $n'' = \bar{n}''$.)

m) Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn im Kristall die Welle n^{IV} einfällt, welche beim oberen Grenzwinkel $\psi = \bar{\psi}$, $l = \bar{l}$ mit $n'' = \bar{n}$ zusammenfällt. Es ist nur in den vorhergehenden Rechnungen zu setzen $n'' n^{IV}$ statt n', n''' und n' statt n'' . Da nun (man vgl. (31), (32)) durch diese Substitutionen wegen $n'' = n^{IV}$ die Größen Θ_1, Θ_2 in $\bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2$ übergehen, so passiert den Nicol die Lichtvektorkomponente

$$(48) \quad H = - \frac{2 R^{IV}}{\Delta_1} \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l} (\bar{\Theta}_1 \cos \psi + \bar{\Theta}_2 \sin \psi).$$

Für die in den $\bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2$ (Gleichung (31)) vorkommenden Größen n'', n' ist jetzt zu setzen \bar{n}, \bar{n}' , wobei die Doppelstriche oben die Zugehörigkeit zur oberen Grenze andeuten sollen. In dieser ist \bar{n} noch reell, jedoch \bar{n}' schon komplex und mit ihm $\Delta_1, \bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2$. Die vom Nicol durchgelassene Lichtintensität ist daher gegeben durch das Modulquadrat von H . Sie ist mit $(\bar{l} - l)$ proportional, daher die Intensitätskurve wieder durch

oder zufolge Gleichung (30) mit

$$(53) \quad A_0 = \frac{1}{A^2} \Theta_1 (F'' R_a - f'' B_a).$$

Hinter der Grenze ist in (50) einzuführen

$$n' - \bar{n} = -i\bar{\gamma} \sqrt{l - \bar{l}} \quad (\text{laut (44)}).$$

Dies gibt

$$(54) \quad R_r = \bar{R}_r - i\bar{\gamma} \sqrt{l - \bar{l}} A_0 + (\bar{l} - l)(B_0 + D_0 \bar{\gamma}^2).$$

Ganz ähnlich ergibt sich aus (27)

$$B_r = \bar{B}_r + A_0' \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l} + (\bar{l} - l)(B_0' + D_0' \bar{\gamma}^2) \quad (\text{vor der Grenze}),$$

$$B_r = \bar{B}_r - i\bar{\gamma} A_0' \sqrt{\bar{l} - l} + (\bar{l} - l)(B_0' + D_0' \bar{\gamma}^2) \quad (\text{hinter der Grenze}).$$

Dabei ist

$$A_0' = \frac{1}{A^2} \Theta_2 (F''' R_a - f''' B_a).$$

In die Polarisationssebene des Nicols fällt die Komponente $H = R_r \cos \psi + B_r \sin \psi$. Dies gibt *vor der Grenze*

$$(55) \quad \left\{ \begin{aligned} H_a &= (R_r \cos \psi + B_r \sin \psi) \\ &+ \bar{\gamma} \frac{\sqrt{l - \bar{l}}}{A^2} (F'' R_a - f'' B_a) (\Theta_1 \cos \psi + \Theta_2 \sin \psi) \\ &+ (\bar{l} - l) [B_0 \cos \psi + B_0' \sin \psi + \bar{\gamma}^2 (D_0 \cos \psi + D_0' \sin \psi)], \end{aligned} \right.$$

und *hinter der Grenze*

$$(55a) \quad \left\{ \begin{aligned} H_p &= (R_r \cos \psi + B_r \sin \psi) \\ &- i\bar{\gamma} \frac{\sqrt{\bar{l} - l}}{A^2} (F''' R_a - f''' B_a) (\Theta_1 \cos \psi + \Theta_2 \sin \psi) \\ &+ (\bar{l} - l) [B_0 \cos \psi + B_0' \sin \psi + \bar{\gamma}^2 (D_0 \cos \psi + D_0' \sin \psi)]. \end{aligned} \right.$$

Man ersieht hieraus, daß der Grund für die Sichtbarkeit der Grenze zu suchen ist in der Verschiedenheit des Faktors bei

$$\sqrt{l - \bar{l}} \quad \text{bez.} \quad \sqrt{\bar{l} - l}$$

in den Formeln (55) und (55a). Beide Reihenentwicklungen stimmen dagegen bis auf Glieder der Ordnung $(\bar{l} - l)$ überein, d. h. die Grenze wird verschwinden, wenn der Winkel ψ derart gewählt wird, daß gilt:

$$\Theta_1 \cos \psi + \Theta_2 \sin \psi = 0.$$

Ein Vergleich mit (47) zeigt, daß unabhängig von der Beschaffenheit des einfallenden Lichtes die untere Grenze bei ein und demselben Azimut verschwinden wird, mag das Licht streifend im Kristall oder im isotropen Medium einfallen. Sie verschwindet ferner unabhängig von dem Azimut des Nicols Ψ , wenn das einfallende Licht der Bedingung genügt:

$$F' R_d - f' B_d = 0.$$

Dies ist selbstverständlich, da in diesem Falle uniradial polarisiertes (lineares Licht) einfällt, welches die Welle n' überhaupt nicht entstehen läßt. Die einzig entstehende gebrochene Welle n'' hat an der unteren Grenze keine Diskontinuitäten.

Licht beliebiger Polarisation kann man durch zwei lineare senkrecht zueinander polarisierte Komponenten ersetzen, deren eine mit dem Azimut des uniradial polarisierten übereinstimmt. Die senkrechte Komponente ist es, welche die Diskontinuitäten herbeiführt; die parallele verbreitet beispielsweise bei natürlichem einfallenden Licht inkohärentes diskontinuitätsfreies Licht über das Gesichtsfeld des Fernrohres.

o) Die Formeln (55), (55a) behalten ihre Gültigkeit an der oberen Grenze, wenn statt n', n'' geschrieben wird n'', n' . An Stelle von $\bar{R}_r, \bar{B}_r, \bar{\gamma}, \bar{l}, \bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2$ sind dieselben Größen mit zwei Querstrichen zu setzen, für $F' f'$ ist $F'' f''$ zu schreiben, $\Delta = f' F'' - f'' F'$ wechselt bloß das Zeichen. An der oberen Grenze ist $n' = \bar{n}'$ komplex, $n'' = \bar{n}''$ noch reell; daher ist auch $\Delta, \bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2, F', f''$ komplex. Man hat statt (55), (55a)

$$(56) \left\{ \begin{aligned} H_a &= (\bar{R}_r \cos \Psi + \bar{B}_r \sin \Psi) \\ &+ \frac{\bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l}}{\Delta} (F' R_d - f' B_d) (\bar{\Theta}_1 \cos \Psi + \bar{\Theta}_2 \sin \Psi) + (\bar{l} - l) S, \end{aligned} \right.$$

$$(57) \left\{ \begin{aligned} H_p &= (\bar{R}_r \cos \Psi + \bar{B}_r \sin \Psi) \\ &- \frac{i \bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - l}}{\Delta} (F' R_d - f' B_d) (\bar{\Theta}_1 \cos \Psi + \bar{\Theta}_2 \sin \Psi) + (\bar{l} - l) S. \end{aligned} \right.$$

Ist das einfallende Licht polarisiert entsprechend der Bedingung $F' R_d = f' B_d$, so werden in (56), (57) die Reihenentwickelungen vor und hinter der Grenze bis zu den Gliedern der Ordnung $l - \bar{l}$ identisch, und dieselbe wird unsichtbar. Es ist dies wieder selbstverständlich, da das einfallende Licht in diesem Falle derart uniradial (elliptisch) polarisiert ist, daß

die Welle n'' gar nicht entsteht. Natürliches Licht kann man nach Stokes in zwei gleichstarke inkohärente, zueinander senkrecht elliptisch polarisierte Komponenten zerlegen. Jene, welche senkrecht ist zur uniradialpolarisierten, ist die Ursache der Sichtbarkeit der Grenze.

Die Grenze tritt am deutlichsten bez. am schwächsten hervor, wenn der Modulus jener Glieder, welche die Störung der Kontinuitäten (56), (57) veranlassen, ein Maximum bez. Minimum wird. Bei beliebig gegebenem einfallenden Lichte entscheidet hierüber der Modulus von $(\hat{\theta}_1 \cos \psi + \hat{\theta}_2 \sin \psi)$ in genau gleicher Weise wie beim streifenden Einfall.

p) Es ist nicht ohne Interesse, die eben gewonnenen Resultate an dem Verlaufe der Intensitätskurven in der Nähe der Grenzwinkel zu illustrieren. Befassen wir uns zuerst mit der unteren Grenze. Wir beschränken uns hierbei auf die nächstgelegenen Punkte, für welche $\bar{l} - l$ gegen $\sqrt{\bar{l} - l}$ vernachlässigt werden darf und setzen $\bar{l} - l = x$, $l - \bar{l} = x'$. Es sind dies positive von der unteren Grenze aus gezählte Strecken auf der Abszissenlinie l . Wir setzen ferner

$$R_r \cos \psi + B_r \sin \psi = \bar{H},$$

dann

$$\frac{\bar{r}}{d^2} (F'' R_d - f'' B_d) (\hat{\theta}_1 \cos \psi + \hat{\theta}_2 \sin \psi) = \bar{h},$$

bezeichnen mit $J_a(\psi)$ bez. $J_p(\psi)$ die Intensität vor bez. hinter der Grenze bei der Nicolstellung ψ ; in der Grenze selbst ist die Intensität $J = \bar{H}^2$. In (55) sind alle Größen reell, in (55a) gilt das gleiche (bis auf $i = \sqrt{-1}$). Im ersteren Falle ist $J_a(\psi) = H_a^2$, im zweiten $J_p(\psi) = \text{mod}^2 H_p$. Wir finden so bis auf zu vernachlässigende Größen

$$(57a) \quad J_a(\psi) = J + 2 \bar{H} \bar{h} \sqrt{x},$$

$$(58) \quad J_p(\psi) = J + (\sqrt{x'} \bar{h})^2.$$

Die Intensitätskurve $J_a(\psi)$ ist also eine Parabel, die den Punkt J der Ordinatenachse berührt und zu ihm ansteigt oder fällt, je nachdem $\bar{H} = R_r \cos \psi + B_r \sin \psi$ entsprechend verschiedenen Nicolstellungen negativ oder positiv ist. Der absolute Wert des Krümmungsradius ϱ_a in der Grenze ist $\varrho_a = 2 \bar{h}^2 \bar{H}^2$,

variiert also sowohl mit der Nicolstellung als auch mit der Intensität des einfallenden Lichtes (B_a, R_a). Denn von diesen beiden Größen hängt h ab.

Hinter der Grenze ist $J_p(\psi)$ bis auf Größen der Ordnung $l - l$ konstant.

Die Sichtbarkeit der Grenze im Totalreflektometer beruht darauf, daß zwei Gebiete verschiedener Intensität durch einen verschwindend engen Streifen verbunden sind, welcher den in Wahrheit kontinuierlichen Übergang vermittelt. Die Grenze erscheint am schärfsten, wenn das Gefälle der Intensität, als dessen Maß wir ρ_a ansehen können, in diesen Streifen am größten ist. Da das Gefälle von der Beleuchtungsintensität (B_a, R_a) abhängt, so wird man beim Vergleiche der den einzelnen ψ entsprechenden Gefälle dafür zu sorgen haben, daß bei allen Kurven die Intensitäten in der Grenze selbst gleich sind, d. h. man wird die Kurven der Intensität zeichnen im Maßstabe $\tilde{H}^2 = J$. Der entsprechende Krümmungsradius

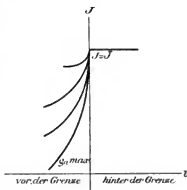


Fig. 3.

der reduzierten Intensitätskurven ist dann $\rho_a/\tilde{H}^2 = 2h^2$ (vgl. Fig. 3) und zugleich Maß des Gefälles. Die Grenze wird am schärfsten sichtbar, wenn ρ_a/\tilde{H}^2 den Maximalwert besitzt, und wird verschwinden, wenn es Null wird. Ersteres tritt ein, wenn $\theta_1 \cos \psi + \theta_2 \sin \psi$ den Maximalwert erreicht, letzteres, wenn dieser Ausdruck Null wird. Wir bemerken noch, daß jenes Azimut ψ , für welches die Intensität J in der Grenze verschwindet, durchaus nicht identisch ist mit jenem, bei welchem die Grenzlinie im Fernrohr verschwindet. Denn mag J noch so klein sein, immer läßt sich \sqrt{x} so klein wählen, daß die Gleichung (57a) richtig bleibt und durch Erhöhung der Lichtstärke des Beleuchtungsapparates hat man es dann immer in der Macht, das von Null verschiedene Gefälle ρ_a und damit auch die Grenze sichtbar zu machen.

q) Wir wenden uns zur oberen Grenze, setzen in (56), (57)

$$(59) \quad \bar{H} = \bar{H}_r \cos \Psi + \bar{H}_i \sin \Psi = a + ib, \quad (60) \quad l - \bar{l} = x', \quad \bar{l} - l = x.$$

$$(61) \quad \bar{J}_{\bar{a}} (F' R_a - f' B_a) (\bar{\theta}_1 \cos \Psi + \bar{\theta}_2 \sin \Psi) = \alpha + \beta i.$$

Offenbar haben die a , b , α , β die Form $\mu \cos \Psi + \nu \sin \Psi$. Wir erhalten so bis auf die zu vernachlässigenden Glieder der Ordnung $(\bar{l} - l)$:

$$(61a) \quad \begin{cases} H_a = a + ib + \sqrt{x}(\alpha + \beta i), \\ H_p = a + ib - i\sqrt{x'}(\alpha + \beta i) \end{cases}$$

und

$$(62) \quad \begin{cases} J_a(\Psi) = (a + \alpha\sqrt{x})^2 + (b + \beta\sqrt{x})^2 = a^2 + b^2 + 2\sqrt{x}(a\alpha + b\beta) \\ \quad = \bar{J} + 2\sqrt{x}(a\alpha + b\beta), \\ J_p(\Psi) = (a + \beta\sqrt{x'})^2 + (b - \alpha\sqrt{x'})^2 = \bar{J} + 2\sqrt{x'}(a\beta - b\alpha). \end{cases}$$

Zufolge des über $a b \alpha \beta$ Gesagten können wir setzen

$$(63) \quad \begin{aligned} a\alpha + b\beta &= \vartheta_a = e_a + f_a \cos 2\Psi + g_a \sin 2\Psi, \\ a\beta - b\alpha &= \vartheta_p = e_p + f_p \cos 2\Psi + g_p \sin 2\Psi, \\ J_a(\Psi) &= \bar{J} + 2\vartheta_a\sqrt{x}, \quad J_p(\Psi) = \bar{J} + 2\vartheta_p\sqrt{x'}. \end{aligned}$$

Es ist nun die totale Intensität des reflektierten Lichtes stets gleich der Summe der Intensitäten, welche der Nicol in zwei zueinander senkrechten Lagen hindurchläßt. Vor der Grenze ist also

$$J_a(\Psi) + J_a(\Psi + 90^\circ) < \bar{J}(\Psi) + \bar{J}(\Psi + 90^\circ),$$

hinter derselben für jeden Einfallswinkel

$$J_p(\Psi) + J_p(\Psi + 90^\circ) = \bar{J}(\Psi) + \bar{J}(\Psi + 90^\circ).$$

Daraus folgt

$$e_p = 0 \quad \text{und} \quad e_a < 0.$$

Die Intensitätskurven sind laut (63) vor und hinter der Grenze Parabeln, welche die ihr entsprechende Ordinate im Punkte \bar{J} berühren. Die vordere steigt oder fällt zur Grenze, je nachdem $\vartheta_a < 0$ oder $\vartheta_a > 0$ ist, die rückwärtige steigt oder fällt von der Grenze an, je nachdem $\vartheta_p > 0$ oder $\vartheta_p < 0$ ist. Nun gibt es sicher zwei der Bedingung

$$f_a \cos 2\Psi' + g_a \sin 2\Psi' = 0$$

genügende Nicolstellungen ψ' , für welche wegen $\epsilon_a < 0$ die Größe ϑ_a negativ wird. Das Zeichen der beiden ϑ_p in den Lagen ψ' , $\psi' + 90^\circ$ ist stets entgegengesetzt. Dies gibt Anlaß zu zwei Typen der Intensitätskurven I und II (vgl. Fig. 4). Es wären dies die einzigen, falls sich nachweisen ließe, daß ϑ_a für jedes ψ negativ bleibt.

Kann für ein gewisses ψ ϑ_a positiv werden, so muß es in einer um 90° verschiedenen Lage jedenfalls negativ sein,

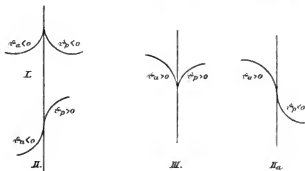


Fig. 4.

weil vor der Grenze die reflektierte Gesamtintensität stets kleiner sein muß als in der Grenze selbst. Dies gibt Anlaß zu zwei neuen Typen III, IIa (Fig. 4).

Das Auftreten der Grenze, d. h. zweier benachbarter verschieden starker Lichtgebiete kann bei den Typen I, III nicht erfolgen, da rechts und links Stellen gleicher Lichtintensitäten existieren. Die Grenzlinie selbst könnte sich höchstens durch eine feine, der Beobachtung kaum zugängliche lichtere oder dunklere Linie markieren. Es sind dies eben Typen der Art, wie sie beim Verschwinden der Grenze auftreten könnten. Es verbleiben also für das schärfste Auftreten der Grenze die Typen II, IIa. In diesen wird für die Stärke des Gefälles die Summe der beiden Krümmungsradien $\varrho_a + \varrho_p$ der maßgebende Faktor sein, und zwar werden zum Vergleich der Gefälle in verschiedenen Kurven wieder nur die auf $\bar{J} = 1$ rednierten Kurven herangezogen werden müssen. Es ist nun

$$\varrho_a = 2 \vartheta_a^2, \quad \varrho_p = 2 \vartheta_p^2,$$

daher

$$\begin{aligned}\frac{e_a + e_p}{2} &= i\alpha^2 + i\beta^2 = (a\alpha + b\beta)^2 + (a\beta - b\alpha)^2 \\ &= (a^2 + b^2)(\alpha^2 + \beta^2) = \bar{J}(\alpha^2 + \beta^2).\end{aligned}$$

Die halbe Summe der Radien in den reduzierten Kurven ist dann $\alpha^2 + \beta^2$, das ist gleich dem Modulquadrat der rechten Seite in (61), in welcher die Größe $(\bar{\theta}_1 \cos \Psi + \bar{\theta}_2 \sin \Psi)$ einen Faktor bildet.

Die Grenze erscheint daher am schärfsten bez. am schwächsten, wenn das Modulquadrat von $(\bar{\theta}_1 \cos \Psi + \bar{\theta}_2 \sin \Psi)$ einen Maximal- oder Minimalwert besitzt.

r) Viel einfacher liegen die Dinge, wenn man die geringe Stärke der Doppelbrechung im vorherein berücksichtigt. Als Maß derselben betrachten wir eine Größe δ von der Größenordnung $N_3 - N_2$ oder $N_1 - N_2$.

Die Formeln (15) und (16) lehren dann, daß $b_{11}, b_{22}, b_{33}, W_1, U_1, V_1$ sich von endlichen Größen der Ordnung N_1^2, N_2^2, N_3^2 um Größen der Ordnung δ unterscheiden. Dagegen sind $b_{13}, b_{23}, b_{12}, P_1, Q_1, R_1$ unendlich klein der Ordnung δ . Von den Koeffizienten der biquadratischen Gleichung (13), (14)

$$f(n, l) = a_0 n^4 + a_1 n^3 + a_2 n^2 + a_3 n + a_0$$

ist a_0 endlich, a_1, a_2 unendlich klein der Ordnung δ ; desgleichen sind es beispielsweise an der oberen Grenze die Größen $a_2 = \bar{a}_2, \bar{a}_4$; denn $l = \bar{l} = \sin \Psi$ unterscheidet sich von den N_i auch nur um Größen der Ordnung δ und für $\delta = 0$ sind \bar{a}_2 und \bar{a}_4 Null, weil der Brechungswinkel 90° daher $n = 0$ sein muß. Desgleichen ist die der oberen Grenze zugehörige Doppelwurzel $n'' = \bar{n} = \bar{l} \operatorname{ctg} \varphi$ von der Ordnung δ , weil der Brechungswinkel φ mit $\pi/2$ zusammenfällt, wenn $\delta = 0$ ist.

Die anderen zwei zu \bar{l} gehörigen Wurzeln \bar{n}', \bar{n}'' berechnen sich folgendermaßen. Wir setzen $\bar{n}' = \varepsilon + \bar{n}, l = \bar{l}$ in die obige biquadratische Gleichung, entwickeln sie nach dem Satz von Taylor nach Potenzen von ε , berücksichtigen die Relationen $f(\bar{n}, \bar{l}) = 0, \partial f(\bar{n}, \bar{l}) / \partial \bar{n} = 0$, und bekommen so

$$\varepsilon^2 a_0 + b_1 \varepsilon + b_2 = 0,$$

wobei

$$b_1 = 4 a_0 \bar{n} + a_1, \quad b_2 = 6 \bar{n}^3 a_0 + 3 \bar{n} a_1 + a_2$$

bei schwacher Doppelbrechung Größen der Ordnung δ bedeuten, während a_0 endlich ist. Hieraus folgt

$$\varepsilon = \bar{n}' - \bar{n} = -b_1 - i \sqrt{4b_2 a_0 - b_1^2} \\ 2a_0$$

Die Größe \bar{n}' ist also eine komplexe Zahl der Form $p + qi$, wobei p der Ordnung δ , q der Ordnung $\sqrt{\delta}$ ist.

Das \bar{n}' findet sich in rein algebraischer rationaler Verknüpfung vor in den Subdeterminanten $D_1', D_2', D_3', S',$ in $f' g' F' G'$.

Die Reflexionskonstanten $\varrho_1, \varrho_2, \pi_1, \pi_2$ und die aus ihnen gebildeten R_r, B_r sind endliche, rationale gebrochene Funktionen $f(l, n'', n')$ der l, n'', n' . Ihre Werte $f(\bar{l}, \bar{n}, \bar{n}')$ an der oberen Grenze unterscheiden sich von jenen an der unteren $f(\bar{l}, \bar{n}'', \bar{n})$ bei sehr klein angenommener Doppelbrechung um Glieder der Form

$$A(\bar{l} - \bar{l}) + B(\bar{n} - \bar{n}'') + C(\bar{n}' - \bar{n}).$$

Laut (44), (44a) ist

$$\bar{n}' - \bar{n} = -i\bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - \bar{l}},$$

ferner

$$\bar{n} - \bar{n}'' = -(\bar{n}'' - \bar{n}) = -\bar{\gamma} \sqrt{\bar{l} - \bar{l}},$$

daher der erwähnte Unterschied in erster Näherung eine komplexe Größe der Ordnung

$$\sqrt{\bar{l} - \bar{l}} \text{ oder } \sqrt{\delta}.$$

Die obigen Funktionen $f(l, n', n'')$, welche an der unteren Grenze endlich und noch reell sind, werden also an der oberen komplex, jedoch derart, daß der imaginäre Anteil gegenüber dem realen unendlich klein ist von der Ordnung $\sqrt{\bar{l} - \bar{l}}$. Dies gilt im besonderen von den in (60), (61) vorkommenden Größen $a + bi, \alpha + \beta i$, in welchen dann b gegen a und β gegen α sehr klein ist. Daher läßt sich statt des Ausdruckes

$$\vartheta_a^2 + \vartheta_p^2 = (a\alpha + b\beta)^2 + (a\beta - b\alpha)^2$$

bis auf Größen der Ordnung $\bar{l} - l$ setzen ϑ_a^2 oder $a^2\alpha^2$. Die halbe Summe der zwei reduzierten Krümmungsradien

$$(\vartheta_a^2 + \vartheta_p^2) / \bar{J} \text{ (wobei } \bar{J} = a^2 + b^2)$$

ist dann in erster Näherung gleich α^2 , wobei α den reellen

Teil der rechten Seite in (61) bedeutet. Das Minimum dieses Ausdruckes ist nahezu Null und liegt bei dem der Gleichung

$$(\bar{\theta}_1)_r \cos \Psi + (\bar{\theta}_2)_r \sin \Psi = 0$$

genügenden Ψ , wenn $(\bar{\theta}_1)_r$, $(\bar{\theta}_2)_r$ die maßgebenden *reellen* Teile der $\bar{\theta}_1$, $\bar{\theta}_2$ vorstellen.¹⁾ Nun ist, wie oben gezeigt wurde, dem Minimum des Modulquadrates von $\bar{\theta}_1 \cos \Psi + \bar{\theta}_2 \sin \Psi$ die größte Unschärfe der Grenze zugeordnet. Sie steigert sich also bei geringer Doppelbrechung zu einem Verschwinden derselben, da die Krümmungsradien der reduzierten Kurven sehr klein sind.

Man kann für dieses Azimut einen angenähert richtigen Wert angeben, falls die Stärke der Doppelbrechung δ derart *unendlich klein* vorausgesetzt wird, daß Größen der Ordnung $\delta^{1/2}$, δ^2 gegen δ vernachlässigt werden können. Die Gleichungen (17) (nochmals hergeschrieben) lauten

$$(63a) \quad \begin{cases} D_1 = -(Q_1 + l^2 b_{12} + l n b_{23}) = -l n b_{23} \\ \quad - \{b_{12} (l^2 - N_3^2) + \alpha_1 \alpha_2 (l^2 - N_2^2) (N_1^2 - N_3^2) \\ \quad \quad + \beta_1 \beta_2 (l^2 - N_1^2) (N_2^2 - N_3^2)\}, \\ D_2 = -U_1 + l^2 b_{11} + 2 b_{13} n l + n^2 b_{33}, \quad S = -l R_1 + n Q_1 \end{cases}$$

und geben

$$(63b) \quad \frac{\partial D_1}{\partial n} = -l b_{23}, \quad \frac{\partial D_1}{\partial n} = 2 b_{13} l + 2 n b_{33}, \quad \frac{\partial S}{\partial n} = Q_1.$$

Weil an der oberen Grenze $l = \bar{l}$ sich von den Indizes N_1, N_2, N_3 nur um Größen der Ordnung δ unterscheidet und n'' ebenfalls der Ordnung δ ist, wird D_1'' der Ordnung δ^2 , wie ein Blick auf die Formeln (63a) lehrt, wo $n = \bar{n}$, $l = \bar{l}$ zu setzen ist. Es darf also in erster Annäherung für D_1'' Null gesetzt werden, weil die Ausdrücke D_2'' , $\partial D_1'' / \partial n''$, S'' , $\partial D_2'' / \partial n''$, Q_1 als Größen der Ordnung δ zunächst in Betracht kommen. Ferner ist laut (25), wenn n' bez. n'' gegen $\cos \Phi$ vernachlässigt wird,

$$f'' + g'' = 0, \quad f' + g' = 0$$

und

$$\partial g'' / \partial n'' + \partial f'' / \partial n'' = 2 n'' \partial D_2'' / \partial n'' + 2 D_2'' \text{ oder } = 2 D_2''.$$

Addiert man also im Ausdrucke für $\bar{\theta}_1$ (Formel (31)) zu der ersten vertikalen Zeile die zweite, so ergibt sich nach Reduktion der Determinante

$$\bar{\theta}_1 = 2 D_2'' (f'' F'' - f' F').$$

1) Die untere Grenze verschwindet offenbar bei nahezu gleichem Ψ .

Im Ausdrucke $\bar{\Theta}_2$ (Formel (31)) ziehen wir von der ersten vertikalen Zeile die dritte ab und erhalten

$$\bar{\Theta}_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial (G'' - F'')}{\partial n''}, & \frac{\partial f''}{\partial n''}, & \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ G'' - F'', & f'', & F'' \\ G' - F', & f', & F' \end{vmatrix}.$$

Laut (25) ist

$$G - F = 2 D_1, \quad \partial (G - F) / \partial n = -2 l b_{23}.$$

Hieraus folgt für die obere Grenze

$$\frac{\partial (G'' - F'')}{\partial n''} = -2 l b_{23} \quad \text{und} \quad G'' - F'' = 2 D_1'' = 0$$

(zufolge des über D_1'' Gesagten), ferner

$$G' - F' = 2 D_1' = -l n' b_{23} = 0$$

(als Größe der Ordnung $\delta^{(4)}$); daher

$$\bar{\Theta}_2 = -2 l b_{23} (f'' F' - f' F'').$$

Die obere Grenze verschwindet nun bei

$$\bar{\Theta}_1 \cos \Psi + \bar{\Theta}_2 \sin \Psi = 0,$$

oder bei

$$(64) \quad \operatorname{tg} \Psi = \frac{D_2''}{l b_{23}} = \frac{l^2 b_{11} - U_1}{l b_{23}}.$$

Angenähert gilt diese Formel auch für die untere Grenze, wie oben schon erwähnt wurde.

Nun ist bei extrem geringer Doppelbrechung D_1'' verschwindend klein gegen D_2'' und D_3'' , d. h. die elektrische Kraft ist in der yz -Ebene enthalten und schließt mit der z -Achse, dem Einfallslot, einen Winkel ϑ ein, dessen Tangente mit D_2''/D_3'' identisch ist (dabei wird ϑ positiv gezählt von der z -Achse zur y -Achse).

Ferner ist bis auf zu vernachlässigende Größen laut (17) $D_3'' = -R_1$ und laut (16) $R_1 = -N_0^2 b_{23}$, wobei N_0 einen Mittelwert von $N_1 N_2 N_3$ oder einen dieser Werte bedeuten kann. Desgleichen darf für l N_0 gesetzt worden. Daher ist

$$\operatorname{tg} \vartheta = D_2'' / N_0^2 b_{23}$$

und laut (64)

$$(64a) \quad \operatorname{tg} \Psi = \operatorname{tg} \vartheta \cdot N_0.$$

s) Die in den Abschnitten l), m) angeführten Bedingungen für das Verschwinden der Grenze lassen sich, gleichgültig ob es die obere oder untere ist, in die eine Regel zusammensetzen, daß

$$\bmod^2 (\bar{\Theta}_1 \cos \psi + \bar{\Theta}_2 \sin \psi)$$

ein Minimum zu sein hat (bez. Null an der unteren Grenze). Dabei bedeuten die in $\bar{\Theta}_1, \bar{\Theta}_2$ (Gleichung (31)) vorkommenden $n' n''$ jene Wurzeln von (13), welche den von der Grenzzebene weg-eilenden Wellen entsprechen und darunter ist n'' zugeordnet jener Welle, welche die totale Reflexion an der betreffenden Grenze erfährt. Ist es die untere, so ist n' reell, ist es die obere, komplex.

Bequemlichkeitshalber können wir statt (31), mit Rück-sicht auf (25), setzen

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \bar{\Theta}_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial (g'' + f'')}{\partial n''}, & \frac{\partial (f'' - g'')}{\partial n''}, & \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ g'' + f'', & f'' - g'', & F'' \\ g' + f', & f' - g', & F' \end{vmatrix} \\ \\ = 4 \cos \Phi \begin{vmatrix} n'' \frac{\partial D_1''}{\partial n''} + D_2'', & \frac{\partial D_2''}{\partial n''}, & \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ D_2'' n'', & D_2'', & F'' \\ D_2' n', & D_2', & F' \end{vmatrix} \end{array} \right.$$

Nun ist (Gleichung (25)) $F = S \cos \Phi - D_1$ eine lineare Funktion von n , weil es laut (17) die Größen S und D_1 sind. Es folgt daraus die Relation $F' = F'' + (\partial F'' / \partial n'') (n' - n'')$, welche zur Vereinfachung der Gleichung (65) nützlich ist.

Desgleichen ist (vgl. (31), (25))

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \bar{\Theta}_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial (G'' + F'')}{\partial n''}, & \frac{\partial f''}{\partial n''}, & \frac{\partial (F'' - G'')}{\partial n''} \\ G'' + F'', & f'', & F'' - G'' \\ G' + F', & f', & F' - G' \end{vmatrix} \\ \\ = -4 \cos \Phi \begin{vmatrix} \frac{\partial S''}{\partial n''}, & \frac{\partial f''}{\partial n''}, & \frac{\partial D_1''}{\partial n''} \\ S'', & f'', & D_1'' \\ S', & f', & D_1' \end{vmatrix} \end{array} \right.$$

Auch von S' gilt

$$S' = S'' + (n' - n'') \frac{\partial S''}{\partial n''}.$$

Diese Gleichungen wenden wir auf den Fall an, wenn der Durchschnitt der Einfallsebene mit der Grenzebene (die x -Achse) in einer Symmetrieebene des Kristalls (der $y'x'$ -Ebene) enthalten ist. Dann ist für die totalreflektierte Welle $n'' = 0$ und auch $D_1'' = 0$, erstens weil Strahl und Wellennormale (mit der x -Achse) koinzidieren, zweitens weil die zugehörige elektrische Kraft auf dem Strahle stets senkrecht steht. Ferner ist $l = N_3 = \sin \Phi_3$ (von nun an unter $\Phi = \Phi_3$ den Grenzwinkel verstehend).

Weil $n'' = 0$ eine Doppelwurzel der Gleichung (13) ist, hat n' der quadratischen Gleichung $a_0 n'^2 + a_1 n' + a_2 = 0$ zu genügen. Aus dieser folgt

$$(66a) \quad n' = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4 a_0 a_2}}{2 a_0},$$

falls $a_1^2 > 4 a_0 a_2$ ist, d. h. falls die Grenze n'' die untere ist und

$$n' = \frac{-a_1 - i \sqrt{4 a_0 a_2 - a_1^2}}{2 a_0},$$

falls n'' der oberen Grenze angehört. Dabei ist (Gleichung (14))

$$(66b) \quad a_0 = b_{33}, \quad a_1 = 2 l b_{13}, \quad a_2 = l^2 (b_{11} + b_{33}) - W_1 - U_1.$$

Ferner ist (17), wenn die Gleichung für n' berücksichtigt wird, $a_2 = D_2'' - D_1'$. Damit ergibt sich statt (65)

$$(67) \quad \frac{\bar{\Theta}_1}{2 \cos \Phi_3} = F'' D_2'' a_2 + n' \left[F'' \frac{\partial D_2''}{\partial n''} D_2' + a_2 D_2'' \frac{\partial F''}{\partial n''} \right].$$

Dabei ist laut (25), (17) und wegen $l = \bar{l} = N_3 = \sin \Phi_3$, $n'' = 0$

$$(67a) \quad \begin{cases} F'' = -N_3 R_1 \cos \Phi_3, & \frac{\partial F''}{\partial n''} = N_3 b_{23} + \cos \Phi_3 Q_1, \\ \bar{D}_2 = N_3^2 b_{11} - U_1, & \frac{\partial D_2''}{\partial n''} = 2 b_{13} N_3. \end{cases}$$

Bei Berechnung der Determinante $\bar{\Theta}_2$ (Gleichung (66)) ziehen wir von der dritten Horizontalreihe die erste mit n' multiplizierte und die zweite ab und bekommen wegen $S' = S'' + n' \partial S'' / \partial n''$, $D_1' = D_1'' + n' \partial D_1'' / \partial n''$

$$-\frac{\bar{\Theta}_2}{2 \cos \Phi_3} = \begin{vmatrix} \frac{\partial S''}{\partial n''}, & \frac{\partial f''}{\partial n''}, & \frac{\partial D_1''}{\partial n''} \\ S'', & f'', & 0 \\ 0, & f' - f'' - n' \frac{\partial f''}{\partial n''}, & 0 \end{vmatrix},$$

oder

$$\frac{\bar{\Theta}_2}{2 \cos \Phi_3} = -S'' \frac{\partial D_1''}{\partial n''} \left(f' - f'' - n' \frac{\partial f''}{\partial n''} \right).$$

Nun ist laut (25), (17)

$$\begin{aligned} f'' &= D_2'' \cos \Phi_3 = \cos \Phi_3 (N_3^2 b_{11} - U_1), \\ \frac{\partial D_1''}{\partial n''} &= -N_3 b_{23}, \quad S'' = -N_3 R_1, \\ f' &= (n' + \cos \Phi_3)(D_2'' - a_2), \quad \frac{\partial f''}{\partial n''} = D_2'' + \cos \Phi_3 \frac{\partial D_2''}{\partial n''}, \end{aligned}$$

daher

$$(68) \quad \frac{\bar{\Theta}_2}{2 \cos \Phi_3} = -N_3 R_1 \cdot \frac{\partial D_1''}{\partial n''} \left[a_2 \cos \Phi_3 + n' \left(a_2 + \cos \Phi_3 \frac{\partial D_2''}{\partial n''} \right) \right].$$

Statt den Gleichungen (67), (68) läßt sich nach einiger Umformung und Weglassung des Faktors $2 a_2 \cos^2 \Phi_3 N_3 R_1$ setzen

$$(69) \quad \bar{\Theta}_1 = -D_2''(1 + T_1 n'), \quad \bar{\Theta}_2 = N_3 b_{23}(1 + T_2 n'),$$

$$(70) \quad \begin{cases} T_2 = 1 \left| \cos \Phi_3 + \frac{\partial D_2''}{\partial n''} \right| a_2, \\ T_1 = \frac{\partial f''}{\partial n''} \left| f'' + D_2' \frac{\partial D_2''}{\partial n''} \right| a_2 D_2''. \end{cases}$$

t) Die Richtungskosinuse der Koordinatensysteme $x'y'z'$, xyz lassen sich im allgemeinsten Falle in einer aus Fig. 5 ersichtlichen Weise durch die drei Winkel $\vartheta, \sigma, \varphi$ ausdrücken:

$$(70a) \quad \begin{cases} \alpha_1 = \cos \sigma \cos \varphi + \sin \varphi \sin \sigma \cos \vartheta, \\ \alpha_2 = \cos \sigma \sin \varphi - \cos \varphi \sin \sigma \cos \vartheta, \\ \alpha_3 = \sin \sigma \sin \vartheta, \\ \beta_1 = \cos \varphi \sin \sigma - \sin \varphi \cos \sigma \cos \vartheta, \\ \beta_2 = \sin \sigma \sin \varphi + \cos \sigma \cos \varphi \cos \vartheta, \\ \beta_3 = -\sin \vartheta \cos \sigma, \\ \gamma_1 = -\sin \varphi \sin \vartheta, \quad \gamma_2 = \cos \varphi \sin \vartheta, \quad \gamma_3 = \cos \vartheta. \end{cases}$$

Die Ebene yx ist die Grenzebene, xz die Einfallsebene, welche

beim Abbe-Pulfrichschen Totalreflektometer feststeht, während sich der Kristall um die Oz -Achse dreht.

Geht die $y'x'$ -Ebene durch die x -Achse, muß $\angle(xz') = 90^\circ$ oder $\gamma_1 = 0$ sein. Dies fordert $\varphi = 0$; die Knotenlinie $OIII$

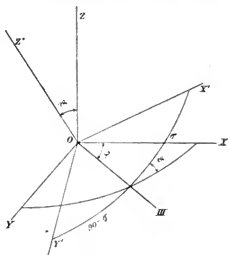


Fig. 5.

fällt in die x -Achse. Soll die $y'x'$ -Ebene die x -Achse enthalten, so muß $\angle(xz') = 90^\circ$ oder $\alpha_1 = 0$ sein. Der zugehörige Winkel $\varphi = \varphi_{31}$ ist dann gegeben durch

$$(71) \quad \cos \varphi_{31} \cos \sigma + \sin \varphi_{31} \sin \sigma \cos \vartheta = 0.$$

Der totalreflektierte Strahl hat dann den Index N_1 . Geht schließlich die $x'z'$ -Ebene durch die x -Achse, ist $\angle xy' = 90^\circ$, $\beta_1 = 0$ und das zugehörige Azimut φ_{32} der Knotenlinie $OIII$ gegeben durch

$$(72) \quad \cos \varphi_{32} \sin \sigma - \sin \varphi_{32} \cos \sigma \cos \vartheta = 0.$$

Der zugehörige Hauptindex ist N_3 .

Nennen wir die Knotenlinie, welche dem Schnitte der $x' = 0$ -Ebene mit $z = 0$ entspricht, OI und OII die Knotenlinie $y' = 0$, $z = 0$, so bedeutet φ_{31} , bez. φ_{32} den Winkel, der entgegen der Uhrzeigerbewegung zurückgelegt werden muß

(vgl. Fig. 5), wenn man von der Knotenlinie $O III$ zu $O I$ bez. $O II$ gelangen will.

Offenbar gilt dann $q_{31} = q_{32} + q_{21}$, ferner $q_{ij} = -q_{ji}$. Die positive x' -Richtung können wir stets so legen, daß $\cos \vartheta$ positiv ist. Wir wollen unterscheidungshalber die Winkel ϑ und σ mit ϑ_3, σ_3 bezeichnen, wenn die Knotenlinie $O III$ mit der x -Achse zusammenfällt. Fällt $O I$ bez. $O II$ mit ihr zusammen, sollen sie mit $\vartheta_1 \sigma_1, \vartheta_2 \sigma_2$ bezeichnet werden. Die zugehörigen Hauptindizes sind N_1, N_2 .

Aus (71) und (72) folgt dann

$$(73) \quad \left\{ \begin{array}{l} \cos \vartheta_3 = \sqrt{-\operatorname{ctg} q_{32} \cdot \operatorname{ctg} q_{31}}, \quad \operatorname{tg} \sigma_3 = \operatorname{tg} q_{32} \cdot \cos \vartheta_3 \\ \text{und analog} \\ \cos \vartheta_1 = \sqrt{-\operatorname{ctg} q_{13} \cdot \operatorname{ctg} q_{12}}, \quad \operatorname{tg} \sigma_1 = \operatorname{tg} q_{13} \cdot \cos \vartheta_1, \\ \cos \vartheta_2 = \sqrt{-\operatorname{ctg} q_{21} \cdot \operatorname{ctg} q_{23}}, \quad \operatorname{tg} \sigma_2 = \operatorname{tg} q_{21} \cdot \cos \vartheta_2. \end{array} \right.$$

Die Winkel q_{32}, q_{31} sind durch Messung gegeben. Versteht man nämlich unter N_3, N_2, N_1 den kleinsten, mittleren und größten Hauptindex und ist das Fernrohr des Totalreflektometers auf die Grenze N_3 eingestellt, so bedeutet q_{31} bez. q_{32} die Winkel, welche im Uhrzeigersinne von der den Kristall tragenden Halbkugel zurückgelegt werden müssen, damit die Grenze N_1 bez. N_2 im Fernrohre einsteht. Wegen $q_{31} = q_{32} + q_{21}$ folgt

$$(74) \quad \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg}^2 \vartheta_3 = -\frac{\cos q_{21}}{\cos q_{32} \cos q_{31}}, \quad \operatorname{tg}^2 \vartheta_1 = -\frac{\cos q_{22}}{\cos q_{12} \cos q_{13}}, \\ \operatorname{tg}^2 \vartheta_2 = -\frac{\cos q_{12}}{\cos q_{21} \cos q_{23}}. \end{array} \right.$$

n) Wir kehren nun zu dem Falle zurück, wo die $x'y'$ -Ebene durch die x -Achse hindurchgeht. Wir haben dann in (70a) zu setzen $q = 0, \vartheta = \vartheta_3, \sigma = \sigma_3$. So folgt

$$(75) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \cos \sigma_3, \quad \alpha_2 = -\sin \sigma_3 \cos \vartheta_3, \quad \alpha_3 = \sin \sigma_3 \sin \vartheta_3, \\ \beta_1 = \sin \sigma_3, \quad \beta_2 = \cos \sigma_3 \cos \vartheta_3, \quad \beta_3 = -\cos \sigma_3 \sin \vartheta_3, \\ \gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 = \sin \vartheta_3, \quad \gamma_3 = \cos \vartheta_3. \end{array} \right.$$

Im folgenden benutzen wir die abgekürzte Schreibweise $\delta_{ij} = N_i^2 - N_j^2$, also $\delta_{12} = -\delta_{21} = N_1^2 - N_2^2$ etc.

Die Formeln ((75), (14), (15), (16)) geben dann

$$\begin{aligned}
 (76) \quad & \left\{ \begin{aligned}
 b_{12} &= \sin \vartheta_3 \cos \vartheta_3 \cos \vartheta_3 \delta_{21}, & b_{13} &= \sin \vartheta_3 \cos \vartheta_3 \sin \vartheta_3 \delta_{12}, \\
 b_{23} &= \sin \vartheta_3 \cos \vartheta_3 (\delta_{32} + \sin^2 \vartheta_3 \delta_{21}), \\
 b_{33} &= N_3^2 + \sin^2 \vartheta_3 (\delta_{13} \sin^2 \vartheta_3 + \delta_{23} \cos^2 \vartheta_3), \\
 P_1 &= -N_3^2 b_{13}, & Q_1 &= -N_3^2 b_{12}, \\
 R_1 &= -N_3^2 b_{23} + \sin \vartheta_3 \cos \vartheta_3 \delta_{13} \delta_{23}, \\
 a_0 &= b_{33}, & a_1 &= 2 N_3 b_{13}, \\
 a_2 &= N_3^2 (\delta_{32} + \sin^2 \vartheta_3 \delta_{21}) + \sin^2 \vartheta_3 \delta_{13} \delta_{32}, \\
 D'_1 &= -\operatorname{tg} \vartheta_3 R_1, & D'_2 &= -N_3^2 \operatorname{ctg} \vartheta_3 b_{23}, \\
 S'' &= -N_3 R_1, & \frac{\partial D_1''}{\partial n''} &= -N_3 b_{23}, & \frac{\partial D_2''}{\partial n''} &= 2 b_{13} N_2, \\
 \frac{\partial F''}{\partial n''} &= N_3 (b_{23} - \cos \vartheta_3 N_3 b_{12}), & F'' &= -N_3 R_1 \cos \vartheta_3.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Bei extrem geringer Doppelbrechung ist n' (Gleichung (66a)) eine sehr kleine Größe, deren Modul der Ordnung $\sqrt{\delta}$ ist, ferner $D_2''/b_{23} = \operatorname{tg} \vartheta_3 N_3^2$. Daher verschwindet die Grenze bei einem Azimut $\psi = \psi_3$, wobei $\operatorname{tg} \psi_3 = -\bar{\epsilon}_1/\bar{\epsilon}_2 = D_2''/N_3 b_{23}$, oder

$$(77) \quad \operatorname{tg} \psi_3 = N_3 \operatorname{tg} \vartheta_3.$$

Die elektrische Kraft (hier Fresnelscher Vektor) der total-reflektierten Welle fällt in die x' -Achse, daher hat ϑ_3 die Bedeutung des Winkels zwischen diesem Vektor und dem Einfallslot, was laut (64a) ganz allgemein gefunden wurde. Fällt die x -Achse in die $y'z'$ - bez. $z'x'$ -Ebene, so gilt ähnlich

$$(77a) \quad \operatorname{tg} \psi_1 = N_1 \operatorname{tg} \vartheta_1, \quad \operatorname{tg} \psi_2 = N_2 \operatorname{tg} \vartheta_2, \quad \operatorname{tg} \psi_3 = N_3 \operatorname{tg} \vartheta_3.$$

Diese Formeln hat schon Závıška angegeben (l. c. p. 26, 27).

Wir bemerken zu ihnen folgendes. Beobachtet man die Erscheinung bei streifendem Einfall mit einem Abbe-Pulfrichschen Totalreflektometer, so bedeutet N_1, N_2, N_3 die Hauptindizes des Kristalls mit Bezug auf jenen der Flüssigkeit, welche den Übergang des Lichtes zur Glashalbkugel vermittelt. Dieser unterscheidet sich zumeist um wenige Prozente von Eins. Es ist dann $\psi_1 = \vartheta_1$, $\psi_2 = \vartheta_2$, $\psi_3 = \vartheta_3$ in erster Annäherung.¹⁾

Diese Formeln stammen von Viola her. Man kann

1) C. M. Viola, Zeitschr. f. Kristallogr. 31. p. 40. 32. p. 113. Hierauf macht schon Závıška aufmerksam l. c. p. 25.

dieselben folgendermaßen herleiten. Nehmen wir an, es gehe die $x'y'$ -Ebene durch die x -Achse. Dann fällt der Fresnelsche Vektor des N_3 im Kristall in die z' -Achse und schließt mit der z -Achse denselben scharfen Winkel ϑ_3 ein, wie die $x'y'$ -Ebene mit der Grenzfläche $z = 0$. Nehmen wir nun an, die Neigung des genannten Vektors gegen die Einfallsebene ändere sich nicht durch den Prozeß des Austrittes in die Flüssigkeit. Dann wird der Strahl ausgelöscht und die Grenze wird verschwinden, wenn der Fresnelsche Vektor in die Polarisationssebene fällt. Die obige, von Viola stillschweigend gemachte Annahme ist allerdings durch nichts begründet.

Will man die Grenze am schärfsten sehen, so hat man den Nicol von der Lage ausgehend, wo seine Polarisationsrichtung mit der Einfallsebene zusammenfällt, nach rechts zu drehen um den Winkel $90 - \vartheta_3$, d. h. um jenen Winkel, den die $x'y'$ -Ebene mit der Einfallsebene einschließt. Man kann auch sagen, das der Hauptschnitt des Nicols aus der Lage, in welcher derselbe mit der Einfallsebene zusammenfällt, um den Winkel ϑ_3 nach links zu drehen ist, wenn die Grenze am schärfsten gesehen werden soll.

Die streng gültigen Formeln (69), (70) wollen wir in der Richtung vereinfachen, daß wir angesichts der schwachen Doppelbrechung in zweiachsigen Kristallen, wobei n' klein wird, bei Berechnung der neben n' stehenden Faktoren T_1, T_2 Glieder der Ordnung δ^2 gegen jene δ vernachlässigen. Man wird dann setzen können

$$R_1 = -N_3^2 b_{23}, \quad a_2 = N_3^2 b_{23} / \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

Damit ergibt sich statt (69) (70)

$$(78) \quad \begin{cases} T_1 = \frac{1}{\cos \vartheta_3 N_3^2} + \frac{\cos 2 \vartheta_3 \sin \sigma_3 \cos \sigma_3}{\sin \vartheta_3} \frac{\delta_{13}}{N_3} \frac{\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{13}}{\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{13}}, \\ T_2 = \frac{1}{\cos \vartheta_3} - \frac{\sin 2 \vartheta_3 \sin \sigma_3 \cos \sigma_3}{\cos \vartheta_3} \frac{\delta_{13}}{N_3} \frac{\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{13}}{\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{13}} \end{cases}$$

und nach Weglassen eines den Größen $\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2$ gemeinschaftlichen Faktors

$$(79) \quad \begin{cases} \bar{\theta}_1 = -\operatorname{tg} \vartheta_3 N_3 \left(1 + \frac{\delta_{13} \delta_{23}}{N_3^2 (\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{13})} \right) (1 + n' T_1), \\ \bar{\theta}_2 = 1 + n' T_2. \end{cases}$$

Zur Bestimmung von n' dient die Gleichung

$$(80) \quad \begin{cases} n'^2 + \frac{2 n' \cdot N_3 \sin \sigma_3 \cos \sigma_3 \sin \vartheta_3 \delta_{12}}{N_3^2 + \sin^2 \vartheta_3 (\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{12})} \\ - \frac{N_3^2 (\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{12}) + \sin^2 \vartheta_3 \delta_{12} \delta_{23}}{N_3^2 + \sin^2 \vartheta_3 (\delta_{23} + \sin^2 \sigma_3 \delta_{12})} = 0. \end{cases}$$

Ist n' reell, so ist die positive Wurzel zu nehmen; ist es komplex, jene, deren Faktor bei $\sqrt{-1}$ negativ ist.

Das Azimut ψ_3 , für welches die zu N_3 gehörende Grenze verschwindet, ist zu berechnen aus der Bedingung, daß

$$(81) \quad \text{mod}^2(\bar{\theta}_1 \cos \psi_3 + \bar{\theta}_2 \sin \psi_3)$$

ein Minimum (bez. Null) wird.

Daraus leiten sich leicht jene Fälle ab, wo die $x' = 0$ bez. $y' = 0$ -Ebene durch die x -Achse hindurchgeht. Im ersten Falle gelangt die Welle mit N_1 , im letzten jene mit N_2 zur totalen Reflexion.

Das Azimut ψ_1 bei Verschwinden der zu $N_1 = \sin \Phi_1$ gehörigen Grenze bestimmt sich durch Formeln, die aus (78), (79), (80), (81) dadurch entstehen, daß man in den Ausdrücken für T_1 , T_2 , $\bar{\theta}_1$, $\bar{\theta}_2$ statt N_3 , Φ_3 , ϑ_3 , σ_3 setzt N_1 , Φ_1 , ϑ_1 , σ_1 .

In dieser Weise ist dann statt δ_{12} bez. δ_{23} zu setzen δ_{23} , δ_{31} .

Ganz ähnlich ist es mit Bestimmung des zu N_2 gehörigen Nicolazimutes ψ_2 . Es ist statt $N_3 \Phi_3 \vartheta_3 \sigma_3$ zu setzen $N_2 \Phi_2 \vartheta_2 \sigma_2$ etc.

v) In allen vorhergehenden Entwicklungen setzten wir voraus, daß ein unendlich ausgedehntes kristallinisches Medium an ein ebensolches isotropes grenzt. Diese Bedingung ist erfüllt bei Gebrauch des Totalreflektometers von Kohlrausch. Mit diesem Instrumente sind von Norrenberg¹⁾ an einachsigen Kristallen Messungen des Polarisationsazimutes beim Verschwinden der Grenzen angestellt worden, die innerhalb der Meßfehler, die auch aus unserer Theorie folgenden später erwähnten Formeln von Závíska bestätigen.

Messungen unter Zuhilfenahme des Kohlrauschschen Instrumentes an zweiachsigen Kristallen sind mir nicht bekannt, wohl aber solche, die Viola mit dem Abbe-Pulfrichschen Instrumente angestellt hat. Hier liegen die Verhältnisse un-

1) J. Norrenberg, Wied. Ann. 34. p. 843. 1888.

günstiger für die Prüfung der Theorie, weil die Kristalle vom Glase durch eine dünne Schicht der Flüssigkeit getrennt ist, welche zu vielfachen Reflexionen Anlaß gibt, die sich schwer berechnen lassen.

Wäre nur die Brechung aus Flüssigkeit in die Glashalbkugel zu berücksichtigen, so ergäbe dies, wie man an der Hand der Fresnelschen Formeln zeigen kann, eine Drehung der Polarisationssebene um etwa $22'$, die in die Beobachtungsfehler fällt und nicht berücksichtigt werden soll. Diese betragen bei Norrenbergs Messungen etwa $1,5^\circ$ und sind bei Viola jedenfalls bedeutend größer, da derselbe die Nicolstellungen beim schärfsten Sehen der Grenze nur in Zehnern der Grade angibt.

Im nachfolgenden gebe ich die Berechnung einer von Viola¹⁾ an Albit von Amelia angeführten Messung. Der Index der Glaskugel betrug für Na-Licht 1,89040, des Bromnaphthalins 1,6630. Die Beobachtung ergab

	untere Kurve		obere Kurve	
Ablesung am Vertikalkreis } $53^\circ 59' 6''$	70°	30°	$54^\circ 11' 24''$	$54^\circ 12' 0''$
Nicolstellung			110°	70°
Indizes mit Bezug auf Bromnaphthalin } $0,91948 = N_s$			$0,92182 = N_s$	$0,92198 = N_s'$
Horiz. Teilkreis	117°	67°	87°	15°

Ist der mittlere Brechungsindex N_s gegeben durch das Maximum der unteren Kurve, so ergeben die beobachteten Azimute des Horizontalkreises

$$\varphi_{32} = 50^\circ, \quad \varphi_{31} = 102^\circ, \quad \varphi_{21} = 52^\circ$$

nach der einfacheren Violaschen Regel für die Nicolazimute die Werte

$$65^\circ(70^\circ), \quad 35^\circ 56'(30^\circ), \quad 65^\circ 57'(70^\circ),$$

wobei die eingeklammerten Werte beobachtet sind.

Ist N_s' der mittlere Index, so folgt aus

$$\varphi'_{32} = 30^\circ, \quad \varphi'_{31} = 102^\circ, \quad \varphi'_{21} = 72^\circ$$

1) C. M. Viola, Zeitschr. f. Krist. 32. p. 319. 1900.

die Reihe

$$52^{\circ}38'(70^{\circ}), \quad 41^{\circ}23'(110^{\circ}), \quad 74^{\circ}46'(70^{\circ}).$$

Es ist also unzweifelhaft N_2 der richtige mittlere Index.

Die Berechnung nach den in dieser Abhandlung abgeleiteten Formeln (78), (79), (80) ergibt:

$$\delta_{23} = 0,00432, \quad \delta_{13} = 0,01128, \quad \delta_{12} = 0,00696,$$

ferner

$$\vartheta_3 = 65^{\circ}1', \quad \sigma_3 = 26^{\circ}43', \quad \Phi_3 = 66^{\circ}51',$$

$$\underline{\psi_3 = 64^{\circ}51'(70^{\circ}), \quad n' = 0,07012,}$$

$$\vartheta_1 = 65^{\circ}56', \quad \sigma_1 = 62^{\circ}27', \quad \Phi_1 = 67^{\circ}45',$$

$$\underline{\psi_1 = 64^{\circ}3'(70^{\circ}), \quad n' = -0,00176 - i \cdot 0,08869,}$$

$$\vartheta_2 = 35^{\circ}56', \quad \sigma_2 = 46^{\circ}1', \quad \Phi_2 = 67^{\circ}12',$$

$$\underline{\psi_2 = 27^{\circ}20'(30^{\circ}), \quad n' = 0,03704.}$$

w) Die Formeln (69), (70) können wir benutzen, um bei *einachsigen* Kristallen, das zum Verschwinden der *ordentlichen* Grenze gehörige Azimut zu finden. Ist nämlich die y' -Achse optische Achse des Kristalls, so ist die Ebene, welche durch y' und die x -Achse gelegt wird, eine Hauptsymmetrieebene, in welche man die x' -Achse verlegen kann. Zur totalen Reflexion gelangt dann jene Welle, deren Fresnelscher Vektor in die x' -Achse fällt. Dies ist aber die *ordentliche* Welle. Die Richtungskosinuse der optischen Achse sind (Gleichung 75).

$$(82) \quad \beta_1 = \sin \sigma_3, \quad \beta_2 = \cos \sigma_3 \cos \vartheta_3, \quad \beta_3 = -\cos \sigma_3 \sin \vartheta_3.$$

In den Formeln (69), (70), (76) ist dann zu setzen

$$N_1 = N_3 = N_0, \quad N_2 = N_e, \quad \delta_{13} = 0, \quad \delta_{23} = \delta_{21} = N_e^2 - N_0^2.$$

In dieser Weise ergibt sich statt (69), (70) unter Weglassung des gemeinschaftlichen Faktors $N_3 b_{23}$

$$(82) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\theta}_1 = -\operatorname{tg} \vartheta_3 N_0 (1 + T_1 n'), \quad \bar{\theta}_2 = 1 + T_2 n', \\ T_1 = \frac{1}{N_0^2 \cos \varphi_3} - \frac{1}{N_0} \frac{\operatorname{tg} \sigma_3 \cos 2 \vartheta_3}{\sin \vartheta_3}, \quad T_2 = \frac{1}{\cos \varphi_3} + \frac{2 \operatorname{tg} \sigma_3 \sin \vartheta_3}{N_0}. \end{array} \right.$$

Die Größe n' ist die positive, eventuell die mit negativem imaginären Teil versehene Wurzel der Gleichung

$$(82a) \quad a_0 n'^2 + a_1 n' + a_2 = 0,$$

wobei gilt

$$(82b) \begin{cases} a_0 = N_0^2 + (N_e^2 - N_0^2) \beta_3^2, & a_1 = 2 N_0 (N_e^2 - N_0^2) \beta_1 \beta_3, \\ a_2 = (N_0^2 - N_e^2) N_0^2 (1 - \beta_1^2) \end{cases}$$

und schließlich $\sin \Phi_3 = N_0$ (Gl. 66 b, 76).

Es läßt sich dann statt (82) setzen

$$(82c) \begin{cases} \bar{\theta}_1 = \frac{\beta_3}{\beta_1} N_0 \left[1 + n' \left(\frac{1}{N_0^2 \cos \Phi_3} + \frac{1}{N_0} \frac{\beta_1 (\beta_3^2 - \beta_1^2)}{(1 - \beta_1^2) \beta_3} \right) \right], \\ \bar{\theta}_2 = 1 + n' \left(\frac{1}{\cos \Phi_3} - \frac{2 \beta_1 \beta_3}{(1 - \beta_1^2) N_0} \right). \end{cases}$$

Es sei nun μ der Winkel zwischen der optischen Achse und dem Einfallslot, und δ der Winkel zwischen dem Hauptschnitte und der Einfallsebene, also

$$\beta_1 = \sin \mu \cos \delta, \quad \beta_2 = \sin \mu \sin \delta, \quad \beta_3 = \cos \mu,$$

ferner werde geschrieben

$$1 - \beta_1^2 = \beta_2^2 + \beta_3^2 = \cos^2 \mu + \sin^2 \mu \sin^2 \delta = M,$$

$$P = \sin^2 \mu \sin^2 \delta - \cos^2 \mu = \beta_2^2 - \beta_3^2.$$

Wir setzen noch

$$\frac{n'}{N_0} = \frac{n'}{\sin \Phi_3} = \text{ctg } \varphi',$$

wobei φ' den zu der Welle n' gehörigen Brechungswinkel der Normale bedeutet. Es ist dann statt (82) zu setzen:

$$(83) \begin{cases} \bar{\theta}_1 = \frac{1}{\sin \delta \cdot M \cdot \sin \mu \cdot \cos \Phi_3 \sin \varphi'} [M \cos \mu \cos \varphi' \\ + \sin \Phi_3 \cos \Phi_3 (M \cos \mu \sin \varphi' + P \cos \varphi' \sin \mu \cos \delta)], \\ \bar{\theta}_2 = \frac{M \sin (\varphi' + \Phi_3) - 2 \sin \mu \cos \mu \cos \varphi' \cos \delta \cos \Phi_3}{M \cos \Phi_3 \sin \varphi'} \end{cases}$$

Ist φ' reell, d. i. $N_e > N_0$, was bei der unteren Grenze positiver Kristalle eintritt, so verschwindet die Grenze bei dem Azimut Ψ_3 , wobei

$$(84) \begin{cases} \text{ctg } \Psi_3 = - \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{\theta}_1} \\ = \frac{\sin \delta \sin \mu (2 \sin \mu \cos \mu \cos \varphi' \cos \delta \cos \Phi_3 - M \sin (\varphi' + \Phi_3))}{M \cos \mu \cos \varphi' + \sin \Phi_3 \cos \Phi_3 (M \cos \mu \sin \varphi' + P \cos \varphi' \sin \mu \cos \delta)}. \end{cases}$$

Diese Formel gibt schon Závíska an (l. c. Gl. (15) p. 10).

Gleichung (82a), (82b) gibt hierzu

$$\text{ctg } \varphi' = \frac{n'}{N_0} = \frac{-\beta_1 \beta_3 (N_e^2 - N_0^2) + \sqrt{(N_e^2 - N_0^2) \cdot (N_0^2 \beta_3^2 + N_e^2 \beta_1^2)}}{N_0^2 + (N_e^2 - N_0^2) \beta_3^2}.$$

Gilt $N_e < N_o$ (obere Grenze negativer Kristalle), so ist

$$\frac{n'}{N_o} = \frac{-\beta_1 \beta_2 (N_e^2 - N_o^2) - i \sqrt{(N_e^2 - N_o^2) \cdot (N_o^2 \beta_2^2 + N_e^2 \beta_1^2)}}{N_o^2 + (N_e^2 - N_o^2) \beta_2^2}.$$

In diesem Falle sind besser die Gleichungen (82c) direkt zu benutzen und ist das Minimum des Modulquadrates von $(\bar{\Theta}_1 \cos \Psi_3 + \bar{\Theta}_1 \sin \Psi_3)$ zu finden.

x) Die totale Reflexion der *außerordentlichen* Welle bei einachsigen Kristallen erfordert eine gesonderte Behandlung. Das ihr zugehörige n'' genügt der Gleichung (17b)

$$n''^2 b_{33} + 2 n'' l b_{13} + l^2 b_{11} - N_o^2 N_e^2 = 0.$$

Der Grenzwinkel oder $l = \bar{l}$ bestimmt sich aus der Bedingung gleicher Wurzeln dieser Gleichung durch

$$\bar{l}^2 b_{11} = b_{33} (\bar{l}^2 b_{11} - N_o^2 N_e^2),$$

die sich laut (15) reduziert auf

$$(85) \quad \sin^2 \bar{\Psi} = \bar{l}^2 = \frac{N_e^2 (N_o^2 + \gamma_2^2 (N_e^2 - N_o^2))}{N_e^2 - \gamma_2^2 (N_e^2 - N_o^2)}.$$

Dabei bedeuten $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$ die Richtungskosinuse der optischen Achse mit Bezug auf das System $x y z$. Die dem Beginne der Totalreflexion zugehörige Doppelwurzel n'' selbst ist

$$(86) \quad n'' = - \frac{\bar{l} b_{13}}{b_{33}}.$$

Die zugehörige Wurzel n' , welche der anderen von der Grenzebene sich entfernenden (ordentlichen) Welle entspricht, folgt aus (17a) und ist

$$(87) \quad n'^2 = N_o^2 - \bar{l}^2 = - (N_e^2 - N_o^2) \frac{N_o^2 \gamma_2^2 + N_e^2 \gamma_1^2}{N_e^2 (1 - \gamma_2^2) + N_o^2 \gamma_1^2}.$$

Für diese (ordentliche Welle) hat man laut (17c), wenn von jetzt an statt \bar{l} , Ψ einfacher l , Ψ geschrieben wird,

$$(88) \quad D_1' = \gamma_2 n', \quad D_2' = l \gamma_3 - n' \gamma_1, \quad S' = -\gamma_2 N_o^2,$$

und für die totalreflektierte außerordentliche Welle laut (17d)

$$(89) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_1'' = \gamma_1 (N_o^2 - l^2) - l n'' \gamma_3 = \gamma_1 n'^2 - l n'' \gamma_3, \quad D_2'' = N_o^2 \gamma_2, \\ S' = N_o^2 (l \gamma_3 - n'' \gamma_1), \\ - \frac{\partial D_1''}{\partial n''} = -l \gamma_3, \quad \frac{\partial D_2''}{\partial n''} = 0, \quad \frac{\partial S'}{\partial n''} = -N_o^2 \gamma_1. \end{array} \right.$$

Ferner ist laut (25), (88)

$$f'' = D_2'' (n'' + \cos \Phi), \quad \frac{\partial f''}{\partial n''} = D_2'', \quad f' = D_2' (n' + \cos \Phi), \\ F' = -\gamma_2 (n' + \cos \Phi N_0^2).$$

Bei Reduktion der Determinante in (65) setzen wir laut (89) $\partial D_2'' / \partial n'' = 0$, multiplizieren die erste Horizontalreihe mit $n'' - n'$ und ziehen sie von der zweiten ab; ferner multiplizieren wir die zweite Vertikalreihe mit n' und ziehen sie von der ersten ab. Dies ergibt

$$(90) \quad \frac{\bar{\Theta}_1}{2 \cos \Phi} = \begin{vmatrix} D_2'', & 0, & \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ 0, & D_2'', & F'' + (n' - n'') \frac{\partial F''}{\partial n''} \\ 0, & D_2', & F' \end{vmatrix}.$$

Nun ist laut (89), (88)

$$S' + (n' - n'') \frac{\partial S''}{\partial n''} = N_0^2 (l \gamma_3 - n' \gamma_1) = N_0^2 D_2', \\ D_1'' + (n' - n'') \frac{\partial D_1''}{\partial n''} = -n' (l \gamma_3 - n' \gamma_1) = -n' D_2',$$

daher wegen $F'' = S'' \cos \Phi - D_1''$

$$F'' + (n' - n'') \frac{\partial F''}{\partial n''} = D_2' (N_0^2 \cos \Phi + n'),$$

und statt (90)

$$(91) \quad \bar{\Theta}_1 = 2 \cos \Phi \cdot D_2'' (D_2'' F'' - D_2^2 (N_0^2 \cos \Phi + n')),$$

und weil

$$F' = (S' \cos \Phi - D_1') = -\gamma_2 (n' + \cos \Phi N_0^2),$$

ist schließlich

$$(92) \quad \bar{\Theta}_1 = -2 \cos \Phi N_0^2 \gamma_2 (N_0^2 \cos \Phi + n') (D_2^2 + N_0^2 \gamma_2^2).$$

Die Determinante in $\bar{\Theta}_2$ (Gl. (66)) ist nach eingeführter Substitution aus (88), (89) gleich

$$N_0^2 \begin{vmatrix} -\gamma_1, & N_0^2 \gamma_2, & -l \gamma_3 \\ l \gamma_3 - n'' \gamma_1, & N_0^2 \gamma_2 (n'' + \cos \Phi), & \gamma_1 n'^2 - l n'' \gamma_3 \\ -\gamma_2, & (l \gamma_3 - n' \gamma_1) (n' + \cos \Phi), & \gamma_2 n' \end{vmatrix}.$$

Multipliziert man die erste Horizontalreihe mit $n' - n''$, addiert zur zweiten, setzt man ferner $N_0^2 \gamma_2 = D_2''$, $l \gamma_3 - n' \gamma_1 = D_2'$ ein, so ergibt sich

$$(93) \quad \bar{\theta}_2 = 2 \cos \Psi N_0^2 (n' + \cos \Psi) (l \gamma_3 + n' \gamma_1) (D_2'^2 + N_0^2 \gamma_1^2).$$

Nach Weglassung des gemeinschaftlichen Faktors in (92), (93) ist einfacher

$$(94) \quad \bar{\theta}_1 = -\gamma_2 (N_0^2 \cos \Psi + n), \quad \bar{\theta}_2 = (n' + \cos \Psi) (l \gamma_3 + n' \gamma_1).$$

Ist n' reell, was laut (87) bei $N_0 > N_c$ eintritt, wird also die außerordentliche Welle an der unteren Grenze (wie beim Kalkspat) total reflektiert, so ist das Azimut des Verschwindens dieser Grenze gegeben durch

$$(95) \quad \text{ctg } \Psi = -\frac{\bar{\theta}_2}{\bar{\theta}_1} = \frac{(n' + \cos \Psi) (l \gamma_3 + n' \gamma_1)}{\gamma_2 (N_0^2 \cos \Psi + n)}.$$

Wir setzen, unter μ den Winkel zwischen Lot und optischer Achse, unter δ jenen zwischen Hauptschnitt und Einfallsebene verstehend,

$$\gamma_1 = \sin \mu \cos \delta, \quad \gamma_2 = \sin \mu \sin \delta, \quad \gamma_3 = \cos \mu, \\ n'/l = n'/\sin \Psi = \text{ctg } \varphi',$$

und bekommen so die schon von Závřiska (l. c. p. 9, Gl. (10)) abgeleitete Formel

$$(96) \quad \text{ctg } \Psi = \frac{\sin \mu \cos \delta \cos \varphi' + \cos \mu \sin \varphi'}{\sin \mu \sin \delta \cos (\Phi - \varphi')}.$$

Dabei ist (Gleichung (85), (87))

$$(97) \quad \sin^2 \Psi = \frac{N_c^2 (N_0^2 \sin^2 \mu + N_c^2 \cos^2 \mu)}{N_c^2 + (N_0^2 - N_c^2) \sin^2 \mu \sin^2 \delta},$$

$$(98) \quad \text{ctg}^2 \varphi' = \frac{N_0^2 - N_c^2}{N_c^2} \cdot \frac{N_0^2 \sin^2 \mu \sin^2 \delta + N_c^2 \cos^2 \mu}{N_c^2 + (N_0^2 - N_c^2) \sin^2 \mu \sin^2 \delta}.$$

Anhangsweise füge ich aus Závřiskas Abhandlung einige Tabellen an, die den Grad der Übereinstimmung zwischen Norrenbergs an Kalkspat vorgenommenen Messungen und der Theorie klar machen soll.

A. Kalkspat parallel der Spaltfläche ($\mu = 44^\circ 37' 45''$) in Monobromnaphthalin ($n_D = 1,65846$). Δ bedeutet in den Tabellen die Differenz zwischen den in der zweiten Kolumne angeführten gemessenen und den berechneten Ψ -Werten.



δ	Ψ'	Δ	δ	Ψ'	Δ
90°	48,3°	-0,5	270°	-48,5°	0,7°
80	45,4	-0,4	260	-49,9	0,0
70	42,0	-0,5	250	-52,0	1,2
60	37,9	-0,4	240	-51,6	0,7
50	33,3	-0,5	230	-50,2	-0,2
40	28,8	-1,2	220	-45,8	1,0
30	22,2	-0,6	210	-39,0	1,0
20	14,5	+0,5	200	-28,6	0,2
10	7,8	-0,2	190	-15,8	0,5
0	0	± 0	180	0	0

Die nachfolgenden Fälle B, C, D, E beziehen sich auf eine parallel der Achse geschliffene Kalkspatplatte in *Mono-bromnaphthalin*, *Schwefelkohlenstoff* ($n_D = 1,63190$), *Äthylbromid* ($n_D = 1,53631$) *Benzol* ($n_D = 1,50024$).

B.

δ	Ψ'	Δ	δ	Ψ'	Δ
90°	90°	0°	40°	69,2°	-0,9°
80	85,6	0	30	66	-1,3
70	81,2	0	20	61,9	-3,3
60	76,9	-0,3	10	58,9	-9,5
50	72,9	-0,5	0	0	0

C.

δ	Ψ'	Δ	δ	Ψ'	Δ
90°	90°	0°	60°	78,5°	-1,3°
85	88,1	-0,3	50	75,1	-0,3
80	86,1	-0,5	40	72,0	-1,9
70	82,1	-0,8	30	68,9	-1,5

D.

δ	Ψ'	Δ	δ	Ψ'	Δ
90°	90°	0°	70°	81,3°	-0,2°
85	87,9	-0,2	60	78,0	-1,3
80	85,7	-0,2			

E.

δ	ψ	Δ
90°	90°	0°
85	87,1	+0,5
80	84,8	+0,5
75	83,5	-0,6

Prag, den 20. April 1906.

(Eingegangen 21. April 1906.)

2. Zur Theorie der Thermoelektrizität; von Ernst Lecher.

(Mit kleinen Änderungen mitgeteilt aus den Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl. 115. Abt. IIa. p. 173. 1906.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ legte ich in einen Bericht über eine Messung der Abhängigkeit des Thomsons Effektes einiger Metalle von der Temperatur vor. Die dort gegebenen Versuche sind gewiß noch mit Fehlern behaftet, die sich verbessern lassen werden. Gleichwohl aber dürfte es vielleicht des Interesses wert sein, diese Messungen einer theoretischen Betrachtung zu unterziehen.

Die Kenntnis des Thomsons Effektes ist ja von größter Wichtigkeit für die Darstellung thermoelektrischer Probleme. So meint W. Thomson:

»It appears, that the whole theory of thermoelectric force in linear conductors is reduced to a knowledge of the circumstances on which the value of the coefficient A , in the expression $-A\gamma + B\gamma^2$ for the heat developed throughout any given conductor, depends.«²⁾

Auch sind die folgenden Betrachtungen ganz allgemeiner Natur und hängen nicht von der strengen Richtigkeit der Versuchsergebnisse ab.

Die gefundenen Funktionen σ geben den Thomsons Effekt für eine bestimmte Temperatur, d. h. die durch den Durchgang eines Coulomb in einer beliebigen Länge eines Drahtes aus dem betreffenden Material erzeugte — positive oder nega-

1) E. Lecher, Ann. d. Phys. 19. p. 853. 1896; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. 114. Abt. IIa. p. 1599. 1905.

2) γ bedeutet Stromstärke. W. Thomson, Math. and Phys. Papers 1., p. 244. 1882.

tive — Wärme, wenn das Temperaturgefälle für diese Länge 1° C. beträgt. Diese Funktionen waren:

für Eisen

$$\sigma_f = - [1,860 + 0,02057 t - 0,00005120 t^2] 10^{-6} \text{ g-Kal.},$$

für Kupfer

$$\sigma_c = + [3,01 + 0,00562 t] 10^{-7} \text{ g-Kal.},$$

für Silber

$$\sigma_s = + [7,363 + 0,00887 t] 10^{-7} \text{ g-Kal.},$$

für Konstantan

$$\sigma_k = - [4,73 + 0,00610 t - 0,0000240 t^2] 10^{-6} \text{ g-Kal.}$$

In einem kleinen Leiterelementchen, dessen Endflächen die Temperaturdifferenz dt besitzen, ist dann die erzeugte Wärme σdt . Sind die Temperaturen an den Enden eines endlichen Leiterstückes t_1 und t_2 , so ist die in diesem Leiterstücke erzeugte Thomsonwärme gegeben durch $+\int_{t_1}^{t_2} \sigma dt$, wobei als obere Integralgrenze die Temperatur der Eintrittsstelle des Stromes zu setzen ist. Bilden wir dieses Integral $\int \sigma dt$, so erhalten wir aus meinen Messungen bis auf eine nicht bestimmbare Integrationskonstante in Grammkalorien:

für Eisen

$$- [1,860 t + 0,01028 t^2 - 0,00001707 t^3] 10^{-6},$$

für Kupfer

$$+ [3,01 t + 0,00331 t^2] 10^{-7},$$

für Silber

$$+ [7,363 t + 0,004435 t^2] 10^{-7},$$

für Konstantan

$$= [4,73 t + 0,00305 t^2 - 0,0000080 t^3] 10^{-6}.$$

Diese Kurven sind in Fig. 1 in beliebiger Höhe eingezeichnet. Für irgend ein Material ist dann das bestimmte $\int_{t_1}^{t_2} \sigma dt$ gleich der Differenz der Ordinaten für t_2 und t_1 , welche Differenz die Größe des Thomsons effektes in dem betreffenden linearen Zwischenstück zwischen t_2 und t_1 in absolutem Maße,

in Grammkalorien mal 10^{-4} ergibt. Diese Wärme wird natürlich positiv sein, wenn der Strom in der Richtung von einer größeren zu einer kleineren Ordinate fließt, hingegen negativ, wenn die Stromrichtung die umgekehrte ist. So sehen wir

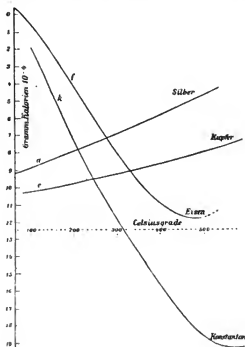


Fig. 1.

aus der Figur, daß, wenn die Richtung des elektrischen und Wärmestromes dieselbe ist, wir in Eisen einen negativen, in Kupfer einen positiven Wert erhalten.

I. Konkrete Beispiele.

Um nun alle Energiemengen, die in einem geschlossenen Thermoelemente auftreten, in einem übersichtlichen Diagramm zu vereinigen, betrachten wir irgend eine bestimmte Metallkombination und führen sämtliche experimentell bestimmten Energien ein. Ihre Summe muß natürlich gleich Null sein.

1. Eisen-Silber.

Denken wir uns ein Thermoelement, das aus einem Eisen- und Silberdrahte besteht. Die eine Lötstelle wird auf 0° erhalten und die andere Lötstelle auf t° erhitzt; dann ist die thermoelektrische Kraft dieser Kombination in bekannter Weise

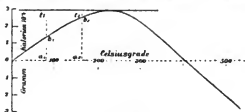


Fig. 2.

gegeben durch die Kurve in Fig. 2. Ist die eine Lötstelle auf t_1 und die andere auf t_2 , so ist die thermoelektrische Kraft gegeben durch die Ordinate von t_2 weniger der Ordinate von t_1 , z. B. $a_2 b_2 - a_1 b_1$. Ziehen wir die horizontale Tangente, so ist die elektromotorische Kraft auch gegeben durch $b_1 t_1 - b_2 t_2$, d. h. ich kann die Abszissenachse beliebig verschieben. So erhalte ich die Kurve x in den späteren Diagrammen.

Die in Fig. 2 gegebene Kurve habe ich bis etwa 300° einer Arbeit von Artur Palme¹⁾ entnommen. Es ist dies die letzte Bestimmung dieser Größe und scheint mit großer Sorgfalt durchgeführt zu sein. Das Tait'sche Diagramm²⁾ gibt etwas höhere Werte. Ebenso die Messungen von Bausenwein³⁾; leider hat aber letzterer eine nicht unwichtige Fehlerquelle unterschätzt. Es wurde nämlich angenommen, daß ein in seinem Porzellanschutzhohle befindliches Pt - PtRh-Thermoelement, welches die Temperatur bestimmte, dieselbe Temperatur habe, wie die unmittelbar im elektrischen Ofen danebenliegende Eisen-Silberlötstelle, in welcher der Peltiereffekt und die thermoelektrische Kraft untersucht wurden. Nun ist aber infolge der Wärmeleitung des Silberdrahtes die Temperatur

1) A. Palme, Wiener Zeitschrift für Elektrotechnik. 23. p. 414. 1905.

2) Vgl. G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität. 2. p. 286. 1894.

3) E. Bausenwein, Ann. d. Phys. 15. p. 213. 1904; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. 113. Aht. IIa. p. 676. 1904.

dieser Lötstelle tiefer. Diese Fehlerquelle, über welche derzeit im hiesigen physikalischen Institute gearbeitet wird, ist im elektrischen Ofen von Heräns eine überraschend große. Immerhin aber kann man für die höheren Temperaturen den Gang der Kurven aus den Bausenweinschen Messungen in ungefährer Weise schätzen, indem man den neutralen Punkt, wo die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur gleich 0 wird, übereinstimmend mit anderen Messungen auf 240° legt. Dann läuft die Kurve nach Bausenwein zunächst in ziemlich gerader Richtung weiter. Der Umkehrpunkt des Stromes, wenn die eine Lötstelle auf 0° gehalten wird, liegt dann aber nicht bei $2 \times 240^{\circ}$, sondern tiefer. Es ist also entgegen dem Tait'schen Diagramm der absteigende Ast der Parabel etwas steiler als der ansteigende, wie dies auch Palme¹⁾ bemerkt, der diese Temperatur gleichfalls tiefer ansetzt. Ich lasse meine Linie in Fig. 2 bei etwa 400° die Achse schneiden, füge jedoch hinzu, daß diese Zahl für die folgenden Betrachtungen von keiner allzu entscheidenden Bedeutung ist.

Als Ordinaten dieser Kurve gebe ich nicht Millivolt, sondern Grammkalorien mal 10^{-4} . Zu dem Zwecke habe ich die in Volt gegebenen elektromotorischen Kräfte mit 0,239 multipliziert und habe so jene Wärmemengen erhalten, welche durch diese elektromotorischen Kräfte dann erzeugt werden, wenn dieselben ein Coulomb in Bewegung gesetzt haben. Dann gelten alle Größen in den folgenden Diagrammen für 1 Coulomb.

Nun zeichne ich (Fig. 3) die von mir bestimmte Kurve $\int \sigma dt$ für Silber; dieselbe ist mit a bezeichnet. Darüber zeichne ich eine zweite Kurve x so, daß die Ordinatendifferenzen der Kurven x und a genau gleich sind den Strecken tb der Fig. 2. Und schließlich zeichne ich die Kurve $\int \sigma dt$ für Eisen so, daß sie die beiden anderen Kurven in ihrem Berührungspunkte schneidet; diese letztere Kurve sei mit f bezeichnet.

Dann müssen die Ordinatendifferenzen der Kurve x und der Kurve f den Peltiereffekt von Fe-Ag für die betreffende Temperatur darstellen.

Um dies zu zeigen, wollen wir unser Beispiel für einige bestimmte Temperaturdifferenzen der beiden Lötstellen durch-

1) A. Palme, l. c. p. 414.

führen. Da wir im folgenden stets mit Ordinatendifferenzen zu arbeiten haben, so bezeichnen wir der Abkürzung wegen die Höhendifferenz zwischen zwei Punkten, z. B. einem Punkte der Kurve f bei t_2 und einem Punkte der Kurve x bei t_1 mit dem Symbol $\widehat{f_{t_2} x_{t_1}}$. Die Einheiten dieser Höhendifferenzen sind in Fig. 3 in Grammkalorien mal 10^{-4} gegeben.

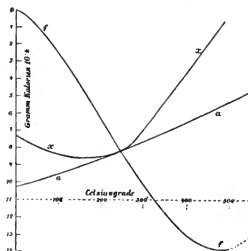


Fig. 3.

a) Unser Thermoelement Fe-Ag arbeite zuerst zwischen 0° und 100° C. Dann fließt der Strom in die Lötstelle 0° von Fe zu Ag, in der Lötstelle 100° von Ag zu Fe. Die wirklich beobachteten Wärmemengen sind der Reihe nach die folgenden:

In der Lötstelle 0° findet eine Erwärmung $\widehat{f_0 x_0}$ statt.

In der Lötstelle 100° eine Abkühlung $\widehat{x_{100} f_{100}}$.

Im Eisendrahte fließt der Strom in der Richtung des Wärmegefälles, wir haben hier eine Abkühlung $\widehat{f_{100} f_0}$.

Im Silberdrahte fließt der Strom gegen das Wärmegefälle, wir haben hier eine Abkühlung $\widehat{a_0 a_{100}}$.

Wenn der Strom stationär fließen soll, so müssen auch alle Temperaturen konstant bleiben, d. h. eine Erwärmung durch den Strom bedingt fortgesetzte Wärmeabgabe des Systems

und eine Abkühlung fortgesetzte Wärmeeinnahme. Die gesamte Abgabe von Energie ist also $\widehat{f_0 x_0}$ oder $\widehat{f_0 a_0} - \widehat{a_0 x_0}$. Die gesamten Einnahmen von Energie finde ich mit $\widehat{a_0 a_{100}}$, $\widehat{x_{100} f_{100}}$ (oder $\widehat{a_{100} f_{100}} - \widehat{a_{100} x_{100}}$), $\widehat{f_{100} f_0}$ und dies gibt summiert $\widehat{a_0 f_0} - \widehat{a_{100} x_{100}}$. Es ist als die Wärmeeinnahme um $\widehat{a_0 x_0} - \widehat{a_{100} x_{100}}$ größer als die Wärmeabgabe. Dieser Verlust an Wärmeenergie tritt als elektrische Energie des Thermo- elementes auf.

Wir haben in Fig. 3 Thomsons Effekt und elektromotorische Kraft eingezeichnet, wie sie wirkliche Versuche ergaben. Es müssen also die Höhendifferenzen $\widehat{x f}$ dem Peltiereffekt entsprechen.

Soviel mir bekannt, ist dieser Wert für Ag-Fe selbst noch nie gemessen worden. Jahn¹⁾ bestimmt die Peltierwärme im Eiskalorimeter für Cu-Fe mit 3,163 und für Cu-Ag mit 0,413; danach wäre für Ag-Fe die Differenz dieser Zahlen 2,750 zu setzen, welcher Wert für 1 Amp. und 1 Stunde gilt. Das ergibt für 1 Coulomb $7,64 \cdot 10^{-4}$ Grammkalorien. Meine Konstruktion in Fig. 3 ergibt für 0° etwa $7,3 \cdot 10^{-4}$ Grammkalorien, eine sehr gute Übereinstimmung. Die Abhängigkeit der Peltierwärme von der Temperatur ergibt in ungefährer Annäherung und unter den p. 484 besprochenen Kautelen die Arbeit von Bausenwein, und danach dürfte die Thomsonwärme bei 100° auf etwa $6,2 \cdot 10^{-4}$ Grammkalorien einzuschätzen sein, indes mein Diagramm $5,6 \cdot 10^{-4}$ Grammkalorien liefert. Diese Zahlen müßten gleich sein. Daß dieselben nicht besser stimmen, hat seinen Grund in erster Reihe wohl darin, daß die Messungen der verschiedenen Autoren an verschiedenem Material vorgenommen wurden. Dies wird sich experimentell ohne Zweifel viel genauer machen lassen und dann wird sich sicher eine bessere Übereinstimmung ergeben, da ja hier der erste Hauptsatz wohl nur die durchgeführte Deutung zuläßt.²⁾

Ob aber die Genauigkeit bei diesen Versuchen mit Ag-Fe so weit reichen wird, um über die weitere Frage der Art der Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes eine Entscheidung zu

1) H. Jahn, Wied. Ann. 34. p. 755. 1888.

2) Vgl. dagegen p. 495. Anm. 1.

fallen, ist minder gewiß. Diese weitere Entscheidung betrifft die Frage, ob die Leitung der Wärme und die Leitung der Elektrizität vollständig voneinander getrennte und unabhängige Vorgänge sind oder nicht. Ist ersteres der Fall, so können wir auf die Energieumsätze direkt das Gesetz $\oint dQ/T \leq 0$ anwenden. Wir haben dann, wenn σ_f und σ_a den Thomseffekt für Fe und Ag bedeuten und wenn wir absolute Temperaturen einführen:

$$\int_{273}^{373} \frac{\sigma_f dT}{T} + \int_{373}^{273} \frac{\sigma_a dT}{T} - \widehat{f_{273}^{373} x_{273}} + \widehat{x_{373} f_{373}} \leq 0,$$

und es wäre die Auswertung natürlich eine sehr einfache, aber es sind die Versuche zu wenig genau, um über die Frage zu entscheiden, ob das = oder <-Zeichen zutrifft. Wenn wir jede dieser Summen als Repräsentanten eines umkehrbaren Prozesses auffassen, so muß obige Gleichung, die noch mit der Stromstärke i zu multiplizieren ist, für jedes positive oder negative i Gültigkeit haben, und das ist nur möglich, wenn die Gesamtsumme gleich Null wird. Denn dann muß ja natürlich auch der ganze Prozeß ein umkehrbarer sein.¹⁾ Ich verweise hier auf eine analoge Betrachtung bei Konstantan-Eisen, p. 495, welche die Möglichkeit einer derartigen Vorstellungweise zu verneinen scheint. Eines läßt sich aber an dem Diagramm leicht zeigen, daß unser System insofern dem zweiten Hauptsatze nicht widerspricht, als die Wärmeeinnahme zwischen 0° und 100°, die Wärmeabgabe hingegen nur an der kalten Lötstelle bei 0° stattfindet. Diesem Grundsatz wäre widersprochen, wenn die drei Kurven sich nicht in einem Punkte schnitten, wie später p. 490 gezeigt werden wird.

b) Erhitzen wir nun die zweite Lötstelle über den neutralen Punkt hinaus, z. B. auf 390° C., indes die erste Lötstelle auf 0° gehalten werde. Dann haben wir in der Lötstelle 0° wie früher Wärmeabgabe $\widehat{f_0^{x_0}}$. An der Lötstelle 390, wo der Strom von Ag zu Fe fließt, gleichfalls Wärmeabgabe $\widehat{f_{390}^{x_{390}}}$. Der Thomseffekt im Silberdrahte — der Strom fließt gegen das

1) Vgl. M. Planck, Wied. Ann. 36. p. 634. 1889.

Wärmegefälle — erzeugt Kälte $\widehat{a_0 a_{390}}$; ebenso im Eisendrahte, wo der Strom mit dem Wärmegefälle fließt, $\widehat{f_{390} f_0}$. Beide Thomsons effekte bedeuten also Wärmeeinnahme. Wir haben hier den interessanten Fall, daß in beiden Lötstellen Wärmeabgabe und nur in den Drähten Wärmeeinnahme stattfindet.¹⁾

Um hier die Summe zu finden, betrachten wir, was rechts und links von 240 vor sich geht; links bedeutet nach dem eben durchgenommenen Beispiel $\widehat{x_0 a_0}$ den Überschuß der Einnahme über die Ausgabe. In ganz analoger Weise ergibt sich rechts als Wärmeabgabe $\widehat{f_{390} x_{390}}$, hingegen als Wärmeeinnahme $\widehat{f_{390} f_{240}} + \widehat{a_{240} a_{390}}$ oder $\widehat{f_{390} a_{390}}$. Die Differenz ist hier eine Wärmeabgabe $\widehat{a_{390} x_{390}}$. Es ergibt sich somit für den ganzen Stromkreis, wenn ich jetzt die beiden Stellen rechts und links vom neutralen Punkte vereine, als Überschuß der Einnahme über die Ausgabe $\widehat{a_0 x_0} - \widehat{a_{390} x_{390}}$. Da diese beiden Werte fast gleich sind, so ist auch der Strom sehr schwach: wir sind in der Nähe jener Temperatur, wo die Stromrichtung umkehrt.

c) Erhöhen wir die Temperatur der Lötstelle noch etwas mehr, vielleicht auf 410° C., so würde $\widehat{a_0 x_0} - \widehat{a_{410} x_{410}}$ negativ, d. h. es würde die Wärmeeinnahme kleiner als die Wärmeabgabe, was natürlich unmöglich ist, und darum kehrt sich der Strom auch um, d. h. es sind jetzt alle Thomsons effekte und Peltiereffekte in entgegengesetztem Sinne als früher zu nehmen.

d) Aus der Figur ist nun ersichtlich, daß, wenn wir die Temperatur der zweiten Lötstelle noch mehr erhöhen, der Peltiereffekt infolge der eigentümlichen Krümmung der Eisenlinie zwischen 500 und 600° eine Anomalie zeigen muß, und eine solche ist auch wirklich von Bausenwein bei hohen Temperaturen gefunden worden. Ich hoffe, daß bei genaueren Messungen sich eine vollständige Übereinstimmung dieser merkwürdigen Kurvenknickungen herausstellen wird.

1) Vgl. dagegen z. B. H. v. Helmholtz (Vorlesungen über die Wärme, herausgegeben von F. Richards 1903, p. 263): „Der durch Temperaturdifferenz der Lötstellen erzeugte Thermostrom bringt durch Peltiereffekt Abkühlung der heißeren, Erwärmung der kälteren Lötstelle hervor.“

e) Betrachten wir vielleicht der Vollständigkeit wegen noch folgenden Fall. Es sei die eine Lötstelle auf 300° und die zweite etwa auf 400° . Dann ist die Stromrichtung umgekehrt als im Fall *a*. Wir haben dann im Eisendrahte Erwärmung $\widehat{f_{300} f_{400}}$ und ebenso im Silberdrahte $\widehat{a_{400} a_{300}}$ und die Peltierwirkung ist in der Lötstelle 300, wo der Strom vom

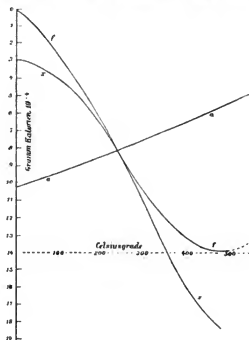


Fig. 4.

Silber zu Eisen geht, entgegengesetzt der bei gewöhnlicher Temperatur, nämlich Erwärmung $\widehat{x_{300} f_{300}}$, hingegen in der Lötstelle 400 Abkühlung $\widehat{f_{400} x_{400}}$. Das ergibt einen Überschuß der Einnahme über die Ausgabe von $\widehat{a_{400} x_{400}} - \widehat{a_{300} x_{300}}$. Auch hier findet die Einnahme bei höherer Temperatur statt als die Ausgabe.

Diese wenigen Beispiele genügen wohl, um zu zeigen, daß unser Ag-Fe-Diagramm in allen Fällen den Tatsachen entspricht.

Es ist selbstverständlich, daß sich die Ag-Linie parallel mit sich selbst, z. B. nach abwärts verschieben läßt. Die elektromotorische Kraft des Thermoelements ist in unserem Diagramme¹⁾ immer eine Differenz und ändert sich nicht, wenn ich Minuend und Subtrahend um gleichviel vergrößere oder verkleinere. Das ist auch unmittelbar einleuchtend, da die elektromotorische Kraft, wie sie ein Thermoelement liefert, stets einer Differenz zweier Kräfte entspricht, die man einzeln bisher noch nicht zu messen vermochte. Hingegen müssen die Kurven für f und x , deren Ordinatendifferenz den Peltiereffekt gibt, in einer bestimmten Höhendifferenz zueinander bleiben. Den Peltiereffekt kann man ja für jede Lötstelle einzeln bestimmen.

Ebenso hätte ich auch umgekehrt die elektromotorische Kraft unter die Eisenlinie auftragen können wie in Fig. 4, wobei natürlich alle die Betrachtungen und Resultate bis auf selbstverständliche Änderungen dieselben geblieben wären. (Vgl. Fig. 4.)

Die allgemeinste Darstellungsform findet sich später in Fig. 9, 10 und 11.

Schließlich möchte ich noch theoretisch zeigen, daß beim neutralen Punkte, den ich bei 240° ansetzte, auch der Peltiereffekt sein Zeichen wechseln muß.²⁾

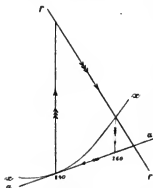


Fig. 5.

Machen wir zuerst die Annahme (Fig. 5), es liege der Nullpunkt des Peltiereffektes höher (z. B. bei 260°C.) als das Maximum der elektromotorischen Kraft (z. B. bei 240°C.). Betrachten wir dann unser Thermoelement zwischen den Temperaturen 240° und 260° . In demselben fließt der Strom in der heißen Lötstelle bei 260° von Eisen zu Silber, also entgegengesetzt als

bei gewöhnlichen Temperaturen, wir sind ja der Annahme nach schon jenseits des neutralen Punktes. Der Peltiereffekt

1) Wie auch schon in Fig. 2.

2) Ausführlicher E. Lecher, Physik. Zeitschr. 7. p. 34. 1906.

ist aber infolge unserer Annahme noch ein solcher wie bei gewöhnlichen Temperaturen, so daß ein Strom, der von Fe zu Ag geht, Wärme erzeugt.

Wir erhalten als Resultat in der Lötstelle 240° einen Peltiereffekt $\widehat{x_{240} f_{240}}$ als Abkühlung, d. h. Wärmeeinnahme, in der Lötstelle 260° ist kein Peltiereffekt vorhanden. Hingegen bedeutet der Thomsons Effekt in Eisen $\widehat{f_{240} f_{260}}$ und in Silber $\widehat{a_{260} a_{240}}$ Erwärmung oder Wärmeabgabe, d. h. wir erhielten ein System, das bei der tiefen Temperatur Wärme einnimmt, einen Teil dieser Wärme in elektromotorische Kraft verwandelt und den Rest bei höherer Temperatur abgibt, was dem zweiten Hauptsatz widerspricht.

Machen wir hingegen die entgegengesetzte Annahme (vgl. Fig. 6), es liege der Nullpunkt der elektromotorischen Kraft höher (z. B. bei 260°) als der Nullpunkt des Peltiereffektes (z. B. bei 200°). Betrachten wir ein Thermoelement zwischen 200 und 210° . Hier ist die Stromrichtung die gewöhnliche. Sie geht in der heißen

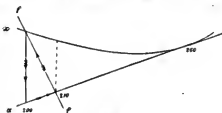


Fig. 6.

Lötstelle 210° von Ag zu Fe, hingegen ist der Peltiereffekt bereits ein umgekehrter. Wir haben dann in der Lötstelle 200 keinerlei Energieumsatz, in der Lötstelle 210 eine Wärmeabgabe $\widehat{a_{210} x_{210}}$. Im Eisendrahte haben wir eine Wärmeeinnahme $\widehat{f_{210} f_{200}}$ und ebenso im Silberdrahte $\widehat{a_{200} a_{210}}$. Also auch hier würde Wärme unter Arbeitsleistung von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen und dies ist unmöglich.

2. Kupfer-Eisen.

Ich habe in dem Vortrage, den ich am Naturforschertage in Meran gehalten habe,¹⁾ dieses Beispiel behandelt. Nun ist aber der Thomsons Effekt für Kupfer ein so kleiner, daß seine experimentelle Bestimmung nur sehr angenähert erfolgen kann.

1) E. Lecher, Physik. Zeitschr. 6. p. 781. 1905; Ber. d. Deutschen Phys. Ges. 3. p. 331. 1905.

Es ergab sich auch bei Ausführung des Diagrammes, daß der Nullpunkt des Peltiereffektes und der neutrale Punkt der Thermokraft nicht zusammenfielen. Und dies ist, wie ich gerade eben gezeigt habe, unmöglich. Deshalb habe ich über diesen Punkt direkte Messungen gemacht. Ich habe nach einer ähnlichen Methode wie Bausenwein, aber mit vier Lötstellen, wodurch der Effekt verdoppelt wurde, jene Temperatur genau bestimmt, wo der Peltiereffekt verschwindet. Hier verschwinden nun, da ja der Effekt Null wird, auch alle Fehlerquellen, wie Ausstrahlung, Änderung der spezifischen Wärme usw., die für andere Temperaturen die Größe des Effektes bei der angewandten Methode etwas fälschen können. Die Temperatur der Lötstelle maß ich durch ein direkt eingelötetes Konstantan-Eisenelementchen mit sehr dünnen Drähten. Eine Reihe von Versuchen, deren Beschreibung ich mir wohl ersparen kann, ergaben als Umkehrpunkt ca. 255°C . Bei eben derselben Temperatur fand ich aber auch das Maximum der elektromotorischen Kraft desselben Elementes Cu-Fe. Ich möchte hinzufügen, daß die Bestimmung des Nullpunktes des Peltiereffektes eine verhältnismäßig genaue ist, hingegen ist es ziemlich schwer, jene Temperatur zu bestimmen, wo das Maximum der elektromotorischen Kraft liegt, da die Kurve, welche die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur darstellt, im Maximum sehr flach verläuft.¹⁾

3. Konstantan-Eisen.

Hier wollen wir das Diagramm ähnlich wie früher zeichnen, nur verkleinere ich die Ordinaten auf den zehnten Teil. Ich

1) Bei Bestimmung des Nullpunktes des Peltiereffektes schien es mir, als sei diese Temperatur nicht unabhängig von der Stromstärke. Theoretisch unmöglich wäre dies nicht. So findet sich bei Helmholtz (Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz, 1903, p. 263): „Die Erwärmung durch den Peltiereffekt ist wie alle umkehrbaren Stromwirkungen der ersten Potenz der Stromstärke J proportional, solange J nur klein ist, jedenfalls aber nur von ungeraden Potenzen von J abhängig, nicht von geraden.“ Mir schien die Sache so, als ob bei starken Strömen durch die Joulewirkung eine Erwärmung des Eisendrahtes und ein steiles Gefälle gegen den Silberdraht hin bei der Lötstelle eintreten müsse, und daß diese unmittelbar an dieser Lötstelle im Gefälle auftretende Thomsonwärme den Peltiereffekt verkleinere. Jedenfalls sind darüber weitere Messungen von Interesse.

zeichne zunächst das $\int \sigma dt$ für Konstantan (k in Fig. 7). Dann zeichne ich eine Kurve x in der Weise, daß die Ordinaten-differenz zwischen k und x in analoger Weise wie früher die elektromotorische Kraft Konstantan-Eisen bestimmt. Der Schnittpunkt dieser x - und k -Kurven ist willkürlich auf 400° verlegt, er könnte geradeso irgendwo anders liegen. Die elektromotorische Kraft eines Konstantan-Eisenelementes, dessen Löt-

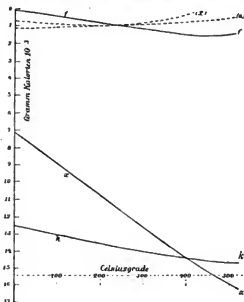


Fig. 7.

stellen die Temperaturen t_1 und t_2 haben, ist dann gegeben durch $\hat{k}_{t_1} x_{t_1} - \hat{k}_{t_2} x_{t_2}$. Für Temperaturen über 400° ist dann natürlich statt der Differenz die Summe dieser Strecken zu nehmen. Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur entnehme ich einer Arbeit von Bausenwein.¹⁾ Dann habe ich $\int \sigma dt$ für Eisen (f in Fig. 7) in solcher Höhe zu ziehen, daß $x_{t_1} f_{t_1}$ dem Peltiereffekt bei dieser Temperatur entspricht. Nun kenne ich zwar den absoluten Wert des

1) E. Bausenwein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 114. Abt. 2a. p. 1625. 1905.

Peltiereffektes nicht, denn Bausenwein gibt nur die relative Abhängigkeit von der Temperatur. Wir können aber aus seinen Messungen ersehen, daß der Peltiereffekt bei 370°C . ungefähr 1,5 mal so groß ist wie bei 0° . Ich muß also meine Linie f so einzeichnen, daß $\widehat{x_{370}/f_{370}} = 1,5 \widehat{x_0/f_0}$ wird. Dann ist das Diagramm fertig. Daraus könnte ich auch den absoluten Wert des Peltiereffektes für jede beliebige Temperatur ablesen. Derselbe müßte für 0° ungefähr $7 \cdot 10^{-3}$ Grammkalorien sein. Das wird aber nur eine rohe Annäherung sein, richtig nur in der Größenordnung. Die Messungen von Bausenwein berücksichtigen nicht die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur und auch nicht die eventuelle Änderung des Wärmeverlustes mit der Temperatur. Darum ist die Bausenweinsche Linie wahrscheinlich etwas zu flach. Mein $\int \sigma dt$ ist aus denselben Gründen für Konstantan vielleicht auch etwas zu wenig steil. Diese Fehler würden bewirken, daß obige Zahl 7 zu groß ist und es ist aus dem Diagramm leicht zu ersehen, daß hier geringe Neigungsänderungen der Linien schon sehr ins Gewicht fallen.

Um ein solches Diagramm zu erhalten, ist es daher immer besser, wenn man, wie wir es bei Ag-Fe gemacht haben, die Abhängigkeit des Thomsons effektes und der elektromotorischen Kraft von der Temperatur zuerst einzeichnet und dann den Peltiereffekt für irgend eine bestimmte Temperatur seinem wirklichen Werte nach zur Herstellung der richtigen Höhendifferenz $\widehat{x_f}$ benutzt.

In dem Diagramm (Fig. 7) ist folgendes sehr interessant. Zunächst, daß der Thomsons effekt gegenüber dem Peltiereffekt sehr wenig in Betracht kommt. Überdies ist derselbe in den beiden Drähten, die ja von Strömen in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, entgegengesetzt. Ich habe mich also bei der Berechnung in erster Reihe nur um den Peltiereffekt zu kümmern. Und es wird die elektromotorische Kraft in erster Reihe bestimmt werden durch die Differenz des Peltiereffektes an den beiden Lötstellen. Das $\int dQ/T$ wird hier in großer Annäherung gegeben sein durch $-\frac{\pi_n}{T_1} + \frac{\pi_n}{T_2}$, wenn π_t der Peltiereffekt bei der Temperatur t ist.

Nehmen wir 20° und 606°C. für die beiden Lötstellen, so erhalten wir

für $T = 293$ den Peltiereffekt 12,33,

„ $T = 3.293$ den Peltiereffekt 2.12,33.

Wir haben somit:

$$\int \frac{dQ}{T} = -\frac{12,33}{293} + \frac{2.12,33}{3.293} = \frac{12,33}{293} \left(-\frac{1}{1} + \frac{2}{3} \right) < 0.$$

Sind somit die Messungen von Bausenwein auch nur ungefähr richtig, so haben wir keine Spur von Umkehrbarkeit, d. h. es ist hier die Wärmeleitung der Metalle von großem Einfluß auf die elektrischen Vorgänge.

Um dieses Beispiel Eisen-Konstantan mit dem früheren Beispiel Eisen-Silber zu vergleichen, ist das Diagramm aus Fig. 3 in obige Figur mit punktierten Linien in richtigem Verhältnisse eingezeichnet. Man ersieht die gewaltigen Größenunterschiede der hier ins Spiel tretenden Energiemengen.

II. Allgemeine Theorie.

Wir haben im vorigen Kapitel die einzelnen, beim thermoelektrischen Prozeß auftretenden Energien addiert und gesehen, daß ihre Summe immer gleich Null war. In den gegebenen Diagrammen steckt keinerlei Hypothese, sondern nur das allgemeine Prinzip der Äquivalenz von Arbeit und Wärme. „Its agreement with any experimental results is only to be looked on as a verification of the accuracy of the experiments, and can add nothing to the certainty of the part of theory from which it is deduced.“¹⁾

Es müssen also alle Theorien, welche bisher über Thermoelektrizität gegeben wurden, in jenem Teile, der sich nur auf den ersten Hauptsatz bezieht, in den eben besprochenen, rein energetischen Diagrammen sich wiederfinden.

Eine beschreibende Darstellung der thermoelektrischen Erscheinungen kann nun, wie dies z. B. schon W. Thomson

1) W. Thomson, Math. and phys. Papers 1. p. 250. 1882. Dabei ist aber stillschweigend die Annahme gemacht, daß die innere Energie konstant bleibt. Es wäre ja immerhin möglich, daß dies auch hier, wie z. B. bei galvanischen Ketten, nicht der Fall wäre. Siehe darüber A. Szarvassi, Ann. d. Phys. 17. p. 248. 1905.

selbst gemacht hat, so gehalten werden, daß man auf die interessante Frage, wohin der Sitz der elektromotorischen Kraft zu verlegen sei, gar nicht eingeht. Die meisten anderen Theorien unterscheiden sich aber gerade durch diesbezügliche Annahmen; es sind da drei Möglichkeiten vorhanden: Die elektromotorische Kraft kann entstehen entweder nur in den Lötstellen oder nur in den Wärmegefällen der Drähte, oder an beiden Stellen. Dementsprechend ergeben sich drei verschiedene Anschauungsweisen, die nun an dem früher ausführlich gegebenen Beispiele Ag-Fe erörtert werden sollen.

I. Der Sitz der elektromotorischen Kraft liegt nur in den Lötstellen. Diese Vorstellungsweise, welche wohl den Vorzug der größten Einfachheit für sich hat, ist von Planck¹⁾ genau formuliert worden.

Unter „elektromolekularer Energie“ versteht M. Planck einen Energiebetrag, der jedem Elektrizitätsteilchen zukommt, ganz abgesehen von der durch die Wechselwirkungen der Elektrizitäten unter sich bedingten elektrostatischen Energie. Diese elektromolekulare Energie ist abhängig von der Natur des Leiters und von dessen Temperatur ohne Rücksicht auf dessen sonstigen elektrischen Zustand.²⁾

Es sei für das eine Metall die elektromolekulare Energie u_a und für das andere u_b . Dann haben wir an einer Kontaktfläche, wenn π_{ab} die Peltierwärme in der Lötstelle und ϵ_{ab} die elektromotorische Kraft daselbst bedeutet, die Gleichung

$$\epsilon_{ab} + \pi_{ab} + u_a - u_b = 0.$$

In der früheren Figur entspricht meine Linie $\int \sigma_f dt$ genau dem u_a , hingegen $\int \sigma_a dt$ genau dem u_b .³⁾

Nachfolgende Fig. 8 ist identisch mit der alten Fig. 3; nur habe ich die Bezeichnungen entsprechend der Planckschen Theorie geändert. Infolge dieser Übereinstimmung des Diagrammes können alle im vorigen Kapitel gegebenen Bemerkungen durch diese Theorie befriedigt werden.

1) M. Planck, Wied. Ann. 36. p. 624. 1889.

2) M. Planck, l. c. p. 628. Vgl. diesbezüglich Bemerkung p. 502, Anm. 1 vorliegender Arbeit.

3) Nach M. Planck (l. c. p. 632) ist die Thomsonwärme dn gegeben durch $i(d u/d t)(\partial t/\partial n) dn$ und in meiner Zeichnung durch $i \sigma dt$.

Die allgemeinste Darstellung dieser Auffassung finden wir aber in Fig. 9. Hier sind die von mir gemessenen Funktionen u_a und u_b in beliebiger Höhe gezeichnet, ferner wurden

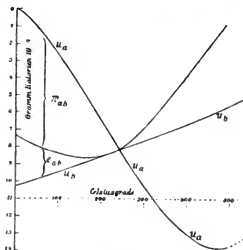


Fig. 8.

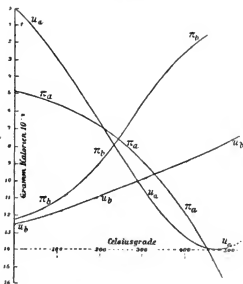


Fig. 9.

zwei Kurven π_a , π_b so aufgetragen, daß ihre Differenz bei jeder Temperatur dem Peltiereffekt entspricht. Dann ist an irgend einer Lötstelle der ganze Energieumsatz gegeben durch

$$\pi_a - \pi_b + e_a + e_b + u_a - u_b,$$

und im Drahte durch das $\int du$ innerhalb der Temperaturgrenzen der Lötstellen.¹⁾

II. Betrachten wir unser Beispiel für Ag-Fg von jenem Standpunkte aus, welchen die Theorie von Kohlrausch²⁾ an-

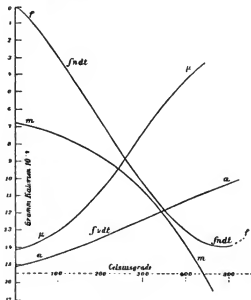


Fig. 10.

nimmt. Nach diesem zieht ein elektrischer Strom Wärme mit sich und ein Wärmestrom Elektrizität. Die elektromotorische Kraft liegt hier gar nicht an den Kontaktstellen, sondern nur in den Temperaturgefällen der Drähte. Den mathematischen Ausdruck dieser Theorie liefert L. Boltzmann.³⁾ Fig. 10 ist

1) M. Planck, l. c. p. 635.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

3) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 96. II. Abt. p. 1258. 1888.

mit der Fig. 9 dem Sinne nach bis auf die Bezeichnung identisch, welche wir der Abhandlung von Boltzmann entnehmen wollen. Boltzmann nennt m (bez. μ für den zweiten Draht) eine Temperaturfunktion, welche jene Wärmemenge darstellt, die beim Austritt der Elektrizitätsmenge Eins aus diesem Metalle entwickelt wird. Dann ist $m - \mu$ die an einer Lötstelle frei werdende Peltierwärme.¹⁾ Die früheren Linien π_a und π_b stellen also diese Funktionen m und μ dar, da ja die jeweilige Ordinatendifferenz dem Peltiereffekt entspricht. Die Änderung der Funktion m gibt aber auch längs des einen Drahtes (z. B. Eisen) zwischen t_2 und t_1 Anlaß zu einem Energieumsatz $\int (dm/dt) dt$. Das ist in unserer früheren Bezeichnung $\widehat{m_a m_b}$. Nun ist aber der hier wirklich beobachtete Energieumsatz ein anderer. Er ist in unserem Falle $\int n dt$, wenn wir nach Boltzmann mit n die spezifische Wärme (Thomsonoeffekt σ) im Drahte bezeichnen; diese Größe ist $\widehat{f_a f_b}$. Die Differenz zwischen dem wirklich beobachteten und dem durch die Fortführung der Wärme bedingten Energieumsatz, nämlich $\int n dt - \int (dm/dt) dt$ muß also als Elektrizität auftreten. Nennen wir nun nach Boltzmann die bei der Temperaturdifferenz dt auftretende elektromotorische Kraft $a dt$, so gelangen wir zu der Gleichung $n dt = ((dm/dt) + a) dt$.²⁾ Wenn also Wärme durch Eisen von höherer zu tieferer Temperatur strömt, so verschwindet ein Teil dieser Wärme, weil die eigentliche Mitführung der Wärme durch die Elektrizität bei tieferer Temperatur größer ist. Es geht in jedem Punkte mehr weg als ankommt; ein weiterer Teil aber verwandelt sich aus Wärmeenergie in elektrische Energie (oder umgekehrt), d. h. in eine Energie, die erst anderswo wieder als Wärmeenergie zum Vorschein kommt.³⁾

Es ist also auch hier die Höhendifferenz $\widehat{m_a f_b}$ die elektromotorische Kraft im Eisendrahte; die analoge Differenz im Silberdrahte ist $\mu_a a_b$.

Wir haben somit genau dieselben Schlußresultate wie nach der Planckschen Anschauung. Dabei ist natürlich jedes be-

1) L. Boltzmann, l. c. Gleichung (9).

2) L. Boltzmann, l. c. p. 1267.

3) L. Boltzmann, l. c. p. 1270.

liebige Hinaufschieben der Kurve¹ erlaubt, solange wir nur die Ordinatendifferenzen für den Peltiereffekt konstant erhalten. Um diese Willkür auszudrücken, habe ich absichtlich Fig. 10 nicht, wie ich es hätte tun können, genau identisch mit Fig. 9 gezeichnet.

III. Selbstverständlich gilt ebenso das gleiche Diagramm für eine Vereinigung der beiden Anschauungen, nach welcher wir die elektromotorische Kraft sowohl in den Lötstellen, als auch in den Temperaturgefällen der Drähte suchen. Diese Vorstellung von Clausius wurde meines Wissens zuletzt am

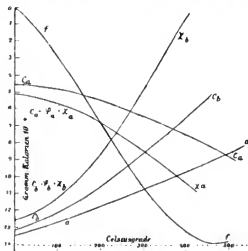


Fig. 11.

ausführlichsten von Budde behandelt.¹⁾ Führen wir die Bezeichnung von Budde ein, so haben wir zuerst (vgl. Fig. 11) zwei beliebige Temperaturfunktionen c_a und c_b zu zeichnen, welche „spezifische Wärmeenergie der Elektrizität“ im Drahte a und b genannt wird.²⁾ Der Begriff „spezifische Wärmeenergie der Elektrizität“ ist zwar ebenso zu definieren wie jener der „elektromolekularen Energie“ von Planck, darf aber

1) E. Budde, Wied. Ann. 30, p. 665. 1887.

2) E. Budde, p. 684. Die Differenz $c_a - c_b$ nennt Budde später p. 690 auch „thermisch-elektrische Energiedifferenz“.

infolge der Art, wie Planck diese Funktion verwendet, nicht mit jener verwechselt werden.¹⁾

Des ferneren haben wir zwei beliebige Temperaturfunktionen φ_a und φ_b zu bilden (in der Figur nicht gezeichnet), welche das „Potentialniveau“ der Drähte bei den betreffenden Temperaturen angeben. Bilden wir nun zwei neue Funktionen, welche bestimmt sind durch

$$\chi_a = c_a - \varphi_a, \quad \text{bez.} \quad \chi_b = c_b - \varphi_b$$

und welche der Bedingung entsprechen, daß die Ordinaten-differenzen von χ_a und χ_b den Peltiereffekt für die betreffenden Temperaturen ergeben. Budde nennt diese Funktionen χ „thermoelektrische Kräftefunktion“.²⁾

Wir haben dann in der Lötstelle t infolge der Änderung von c zu erwarten $c_{a_t} - c_{b_t}$; der Versuch ergibt aber $\chi_{a_t} - \chi_{b_t}$. Wir haben also hier eine Differenz, welche uns für die elektromotorische Kraft der Lötstelle wie bei Planck aufzukommen hat, nämlich $\widehat{\chi_{a_t} c_{a_t}} + \widehat{\chi_{b_t} c_{b_t}}$. Ebenso ergibt in den Drähten (wie bei Kohlrausch-Boltzmann) die Änderung von c allein nur $\widehat{c_{a_n} c_{a_n}}$ (bez. $\widehat{c_{b_n} c_{b_n}}$), indes der Versuch ergibt $\widehat{f_a/f_t}$ (bez. $\widehat{a_a/a_t}$), und diese Differenzen müssen gleich sein den elektromotorischen Kräften in den Drähten. Da wir auch hier die Kurven in vertikaler Richtung beliebig verschieben können, wenn nur die Differenzen den gegebenen Bedingungen entsprechen, so können wir, wenn nur die die Peltierwärme liefernden Ordinatendifferenzen erhalten bleiben, aus Fig. 11 alle die früheren, einfacheren Figuren gewinnen.

Es ist somit unmöglich und das ist ja eigentlich selbstverständlich, aus Versuchen mit geschlossenen Thermoelementen eine Entscheidung über den Sitz der elektromotorischen Kraft zu gewinnen.³⁾ Bei dem derzeitigen Stande unserer experi-

1) Nur für den Fall, daß man in den Temperaturgefällen keinerlei elektromotorische Kraft sieht, also nur vom Standpunkte Plancks aus sind beide Begriffe identisch.

2) W. Thomson nennt sie „thermoelektrische Potentialfunktionen“. Vgl. E. Budde, l. c. p. 689.

3) Für die unter II. und III. gegebenen Anschauungen hat dies ja schon L. Boltzmann (l. c.) gezeigt. Mein Weg scheint mir etwas übersichtlicher infolge Einführung der gemessenen Funktionen.

mentellen Kenntnis ist es reine Geschmackssache, an welchen Punkt der Kette wir den Sitz der elektromotorischen Kraft verlegen wollen. Ebenso ist es selbstverständlich, daß man auch durch Einführung von Spekulationen mit Elektronen und dergleichen keine Entscheidung wird treffen können, wie dies ja eigentlich schon der Begründer der Elektronentheorie in Metallen, W. Weber¹⁾, gezeigt hat.

Prag, Phys. Inst. d. k. k. deutschen Univ. Prag.

1) W. Weber, Pogg. Ann. 156. p. 80. 1875.

(Eingegangen 25. April 1906.)

**3. Untersuchungen
über die Widerstandsänderung von Palladium-
drähten bei der Wasserstoffokklusion;
von Fritz Fischer.**

(Auszug aus der Gießener Dissertation.)

Graham¹⁾ hat zuerst beobachtet, daß Palladium mit Wasserstoff beladen werden kann bis zu einem Maximalbetrag, für den er das Volumen des okkludierten Wasserstoffs gleich dem 925 fachen des Volumens des Palladiums fand. Dabei ändert sich der Widerstand, und zwar sinkt nach den Beobachtungen, die Becker auf Grahams Veranlassung gemacht hat, das Leitungsvermögen des Palladiums bis zur Sättigung mit Wasserstoff um ca. 25 Proz. Knott²⁾ war der nächste, der diese Erscheinung untersuchte. Er schließt aus seinen Versuchen, daß das Verhältnis des Gewichtszuwachses, aus dem er die Quantität des okkludierten Wasserstoffs berechnet, und des elektrischen Widerstandes als nahezu konstant angesehen werden kann, wenigstens innerhalb der Grenzen, die seiner Beobachtung zugänglich waren, d. h. wenn der Draht Quantitäten Wasserstoff okkludiert hatte, die zwischen 170 und 900 Volumteilen des Drahtvolumens lagen. Der Widerstand des Palladiumdrahtes wächst nach ihm während der Wasserstoffokklusion bis auf das anderthalbfache des Anfangswertes.³⁾

Der Umstand, daß von Knott keine Beobachtungen in den anfänglichen Stadien des Prozesses gemacht wurden, und daß die nach seinen zahlenmäßigen Angaben gezeichnete gerade Linie nicht durch den Anfangspunkt geht, veranlaßte Krakau⁴⁾ sich von neuem diesem Problem zuzuwenden. Er fand, daß mit dem Augenblick der Wasserstoffentwicklung am Palladiumdraht sein Widerstand zu steigen anfängt und zwar pro-

1) W. P. Graham, Pogg. Ann. 136. p. 325. 1869.

2) C. G. Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 12. p. 181. 1884.

3) Vgl. C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33. p. 171. 1888.

4) A. A. Krakau, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. p. 689. 1895.

portional der Quantität des okkludierten Gases. Hat der Draht 30 Volumteile Wasserstoff absorbiert, so verringert sich unter sonst gleichen Verhältnissen das Wachsen des Widerstandes, um von einem Gehalt von etwa 50 Volumteilen an wieder in proportionaler Weise anzusteigen. Seine Methode gestattete jedoch nur die Mengen des okkludierten Wasserstoffs bis zu ca. 300 Volumteilen des Drahtvolumens zu bestimmen. Ferner finden sich keine quantitativen Angaben über die erzielten Resultate. Vorliegende Arbeit setzte sich daher zum Ziele, diesen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Wider-

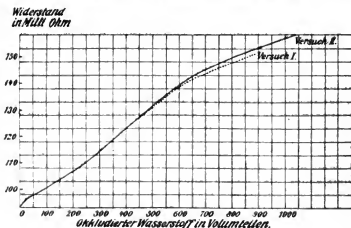


Fig. 1.

stand eines Palladiumdrahtes und der aufgenommenen Wasserstoffmenge in seiner ganzen Ausdehnung näher zu bestimmen.

Während der Ausführung meiner Untersuchung erschien eine Arbeit von Mc. Elfresh¹⁾, die ebenfalls durch die mangelhaften Daten Knotts veranlaßt war. Elfresh kommt unabhängig von Krakau zu erheblich abweichenden Resultaten. Fig. 1 ist eine Wiedergabe der graphischen Darstellung, die Elfresh von seinen Resultaten gegeben hat. Darnach ist in keinem Stadium das Anwachsen des Widerstandes als

1) Mc. Elfresh, Proc. Amer. Acad. 39. Nr. 14. 1904; Contrib. from the Jefferson Physical Laboratory of Harvard Univ. for the Year 1903. Vol. I. p. 805.

proportional der Wasserstoffaufnahme zu bezeichnen. Der Palladiumdraht enthält im Maximum 1080 Volumteile Wasserstoff okkludiert; der Widerstand wächst im Verhältnis 1,87.

Teil 1.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes in seiner Abhängigkeit von der Wasserstoffokklusion.

Bei allen Untersuchungen, die sich mit dem Problem der Wasserstoffokklusion durch Palladiumdrähte beschäftigt haben, wurde der Wasserstoff dem Metall elektrolytisch zugeführt. Da im freien Wasserstoff Wochen vergehen, ehe eine merkliche Wasserstoffaufnahme erfolgt, so wurde auch in dieser Arbeit der Weg der elektrolytischen Beladung eingeschlagen.

Die von dem als Kathode benutzten Palladiumdraht okkludierte Wasserstoffmenge wurde durch die in einer geeichten Bürette aufgefangene Menge Wasserstoff bestimmt, welche ein anderes mit dem ersten in Reihe geschaltetes Voltameter entwickelte. Zu Anfang okkludiert das Palladium den sich an ihm kathodisch entwickelnden Wasserstoff mit großer Heftigkeit, ohne daß es zu einer Bildung von aufsteigenden Wasserstoffbläschen kommt. Für diesen Teil des Prozesses gibt also die im zweiten Voltameter entwickelte Menge Wasserstoff direkt die Menge des okkludierten Gases an. Erst bei einem Gehalt von ca. 250 Volumteilen Wasserstoff nimmt die Gasentwicklung am Palladiumdraht ihren Anfang. Auch dieser am Palladiumdraht sich entwickelnde Wasserstoff wird in eine Bürette geführt, so daß sich die Menge des okkludierten Wasserstoffs aus der Differenz der in den beiden Büretten aufgefangenen Quantitäten Wasserstoff ergibt. Die verwendeten Büretten gestatteten übrigens, noch 0,01 ccm mit großer Genauigkeit zu schätzen. Anode und Kathode befinden sich in beiden Voltametern in getrennten Gefäßen, die durch einen Gummischlauch verbunden sind, um vor allem einer bereits im Elektrolyten erfolgenden Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff nach Möglichkeit vorzubeugen. Der Widerstand des Palladiumdrahtes konnte jederzeit gemessen werden (Wheatstonesche Brückenmethode), ohne den Palladiumdraht aus seiner Entwicklungszelle herauszunehmen, indem durch eine geeignete

Schaltung der Draht beliebig in die Brücke zwecks Widerstandsbestimmung oder an eine Akkumulatorenbatterie zum Zweck der Beladung mit Wasserstoff gelegt werden konnte.

Bevor quantitative Messungen vorgenommen wurden, schien es nötig zu sein, den Elektrolyten (Akkumulatorensäure H_2SO_4 1:20) möglichst mit Wasserstoff zu sättigen. Zu dem Ende war in der negativen Zelle des ersten Voltameters außer dem Palladiumdraht ein Platindraht angebracht, so daß stets vor Beginn eines jeden Versuches an den Platindrähten der beiden negativen Zellen hinreichende Zeit hindurch Wasserstoff entwickelt werden konnte. Dabei änderte sich übrigens der Widerstand des Palladiumdrahtes nicht; es dürfte demnach eine Aufnahme von Wasserstoff aus dem Elektrolyten seitens des Palladiumdrahtes nicht stattgefunden haben. Alsdann wurde im ersten Voltameter statt des Platindrahtes der Palladiumdraht in den Stromkreis eingeschaltet und bei Stromstärken von 0,001 bis 0,003 Amp. Wasserstoff entwickelt. In kurzen Zwischenräumen wurde der Prozeß des Beladens unterbrochen und die okkludierte Wasserstoffmenge sowie der entsprechende Widerstand gemessen. Und zwar wurden die Beobachtungen dieser Reihen bei den vermöge eines großen Wasserbades konstant gehaltenen Temperaturen von 18° bez. 0°C. gemacht.

Die erhaltenen Resultate sind in den Tabbl. I bis VI niedergelegt und in Kurvenform in den Figg. 2 bis 7.

Aus diesen Beobachtungen geht folgendes hervor:

Bereits bei Okklusion der ersten Quantitäten Wasserstoff findet ein sofortiges Ansteigen des Widerstandes statt, der Widerstand wächst jedoch bis zur Okklusion von etwa 30 Volumteilen nicht direkt proportional der Wasserstoffaufnahme, um dann erst allmählich nachzulassen (Krakau), sondern gleich zu Beginn des Prozesses neigt sich die das Verhältnis zwischen beiden charakteristischen Größen darstellende Kurve nach und nach einer Geraden zu, deren Richtung bei einem Gehalt von ca. 30 Volumteilen erreicht wird. Von diesem Punkte an steigt dann der Widerstand proportional der Wasserstoffaufnahme bis zur Okklusion von ungefähr 925 Volumteilen. An dieser Stelle tritt eine abermalige Wendung im Verlauf der Kurve ein, das Anwachsen des Widerstandes hält nicht mehr Schritt mit der Aufnahme

von Wasserstoff, sondern läßt stetig nach, d. h. die Kurve nähert sich allmählich einer Parallelen zur x -Achse, auf der sie in den letzten Stadien auch verläuft.

Die Versuche wurden als beendet angesehen, als konstatiert werden konnte, daß sich in beiden Voltametern die gleichen Quantitäten Wasserstoff entwickelten. Dabei blieb stets der Widerstand unverändert, wenn auch noch längere Zeit hindurch (beim ersten Versuch einen Tag lang) Wasserstoff an dem Draht entwickelt wurde. Öffnete man alsdann den elektrolysierenden Strom, so nahm diese Wasserstoffentwicklung an dem Draht in unverminderter Stärke ihren Fortgang, um erst eine geraume Zeit später nachzulassen und allmählich ganz zu verschwinden. Der Widerstand der Palladiumdrähte änderte sich bei dieser freien Wasserstoffentwicklung nicht.

Zu den einzelnen Versuchen ist folgendes zu bemerken.

1. Versuch (Tab. I und Fig. 2): Der zur Verwendung kommende Palladiumdraht hatte eine Länge von 22 cm und

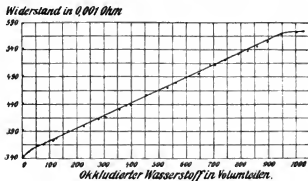


Fig. 2.

einen Durchmesser von 0,3 mm. Die Beladung mit Wasserstoff, die bei einer Stromstärke von 0,002 Amp. erfolgte und fast acht Tage in Anspruch nahm, bewirkte die Okklusion von 1031 Volumteilen Wasserstoff (stets in Vielfachen des Drahtvolumens ausgedrückt). Von diesen gab der Draht bei der freien Wasserstoffentwicklung etwa 29 Volumteile wieder ab, so daß er in gesättigtem Zustand 1002 Volumteile Wasserstoff

enthielt. Sein Widerstand stieg von 0,3397 Ohm auf 0,5748 Ohm, d. h. im Verhältnis 1,692. Dem Draht wurde nach der Beladung der Wasserstoff dadurch entzogen, daß an ihm Sauerstoff entwickelt wurde. Es wurde der Anfangswiderstand erreicht. Dabei

Tabelle I. (Fig. 2.)

Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis d. Widerst. zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in ccm	Okkludierter H in Volum- teilen des Drahtes	Zu Teil 2. Spezifischer Widerstand $\sigma \cdot 10^4$
339,7	1,000	0,000	0,0	0,1092
348,8	1,025	0,220	14,1	0,1119
351,1	1,038	0,426	27,3	0,1129
355,0	1,045	0,564	36,2	0,1142
363,1	1,069	0,932	59,8	0,1168
365,2	1,075	1,251	80,3	0,1176
366,8	1,080	1,392	89,3	0,1181
367,7	1,082	1,490	95,6	0,1184
372,6	1,097	1,730	111,0	0,1201
375,7	1,106	1,955	125,4	0,1211
378,9	1,115	2,202	141,3	0,1222
380,3	1,120	2,346	150,5	0,1227
387,7	1,142	2,602	166,9	0,1251
397,0	1,169	3,541	227,2	0,1283
409,8	1,207	4,358	279,6	0,1326
416,5	1,226	4,689	300,8	0,1348
429,8	1,265	5,469	350,9	0,1393
437,3	1,284	5,920	379,8	0,1419
437,9	1,289	6,189	397,1	0,1421
458,6	1,350	7,189	461,2	0,1491
470,9	1,386	8,255	529,7	0,1533
480,1	1,413	8,708	558,7	0,1564
489,6	1,441	10,006	642,0	0,1599
511,3	1,505	10,643	682,8	0,1671
513,6	1,512	11,007	706,3	0,1680
525,5	1,548	11,560	741,7	0,1720
533,5	1,570	12,280	787,9	0,1748
534,9	1,575	12,774	819,7	0,1754
546,0	1,607	13,391	859,1	0,1793
552,4	1,626	13,990	897,8	0,1815
569,7	1,659	14,666	940,1	0,1874
571,4	1,682	15,607	1001,3	0,1888
574,8	1,692	16,073	1031,2	0,1901

stellte sich heraus, daß es während dessen kaum zu einer Gasentwicklung kam, daß also die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff in dem Draht sofort und vollständig erfolgte.

Dieser Umstand gab Veranlassung, auch diesen Entlade-prozeß einer quantitativen Beobachtung zu unterziehen.

2. Versuch (Tabb. II und IIa und Fig. 3): Zunächst wurde der 22,1 cm lange Palladiumdraht (Durchmesser 0,3 mm) bei einer Stromstärke von 0,001 Amp. mit Wasserstoff beladen. Der Verlauf der Erscheinung ist derselbe wie beim ersten Versuch. Der Widerstand nahm von 0,3385 Ohm bis zu

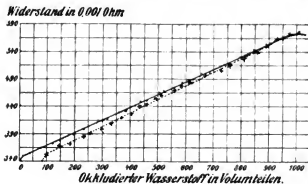


Fig. 3.

0,5720 Ohm zu, d. h. im Verhältnis 1,690; dabei wurden von dem Draht 1029 Volumteile Wasserstoff okkludiert, von denen er nach Öffnen des Stromes freiwillig 26 Volumteile abgab, ohne dabei seinen Widerstand zu ändern. Es wurde nun die Stromstärke variiert, durch die der Draht mit Wasserstoff übersättigt wurde, der Widerstand blieb derselbe. Zum Zwecke der Entfernung des Wasserstoffs aus dem Draht wurden alsdann nur die beiden Entwicklungszellen des ersten Voltameters miteinander vertauscht, so daß hier der Palladiumdraht Anode ist, während die Verhältnisse des zweiten Voltameters dieselben blieben. Die in der zweiten Bürette angesammelte Wasserstoffmenge gibt dann direkt die Quantität des dem Palladiumdraht entzogenen Gases, von der erst in den letzten Stadien Abzüge zu machen sind, die durch den in der ersten Bürette aufgefangenen Sauerstoff bedingt sind. Nimmt man nun an,

Tabelle II. (Fig. 3.)

Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
338,5	1,000	0,0	468,4	1,384	524,7
347,2	1,026	13,5	484,0	1,430	583,1
354,8	1,048	89,0	488,2	1,442	611,2
363,9	1,075	67,5	499,7	1,476	655,9
373,8	1,105	124,3	502,9	1,486	679,2
380,2	1,123	149,5	517,6	1,529	750,1
386,7	1,143	190,8	527,5	1,558	795,8
398,2	1,176	232,6	533,1	1,575	827,1
414,2	1,223	287,5	542,9	1,604	848,3
418,8	1,237	317,2	550,4	1,626	887,7
429,0	1,268	345,9	556,3	1,643	911,2
432,4	1,277	374,8	562,7	1,662	946,6
448,2	1,324	436,6	565,1	1,669	968,5
452,3	1,336	460,3	572,0	1,690	1013,0
462,9	1,368	507,5	572,0	1,690	1029,3

Tabelle IIa. (Fig. 3.)

Widerstand in 0,001 Ohm	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand in 0,001 Ohm	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
572,0	1003,8	453,2	489,0
570,1	972,1	441,8	456,1
559,8	928,5	438,4	434,3
548,4	892,4	424,6	403,3
537,5	858,2	417,0	362,6
527,9	812,2	408,4	333,2
514,2	754,4	397,9	294,8
505,6	727,1	388,6	254,3
497,4	668,6	382,7	236,9
481,3	616,7	369,3	186,4
477,0	584,5	364,8	142,6
467,1	558,9	351,2	100,2
458,3	517,8	338,4	81,4

daß die von dem Draht okkludiert enthaltene Menge Wasserstoff gleich derjenigen ist, die aus der Differenz der in der zweiten Bürette aufgefangenen Menge und der am Schluß der Beladung gefundenen (1003 Volumteile) berechnet werden kann, so zeigt sich, daß der Widerstand, den der Draht zu Anfang des Versuches in reinem Zustand gehabt hat, bereits erreicht wird, ehe sämtlicher der Berechnung nach im Draht okkludierter Wasserstoff aus ihm entfernt ist. Die charakteristische Form der Kurve bleibt dagegen gewahrt. Es wurde mit 0,001 Amp. entladen. Eine weitere Entladung durch den elektrolytisch am Draht entwickelten Sauerstoff hatte keine Widerstandsänderung mehr im Gefolge.

3. Versuch (Tabb. III und IIIa und Fig. 4): Eine Wiederholung des Versuches mit demselben Draht führte zu dem gleichen Ergebnis. Der Draht nahm bei einer Stromstärke von

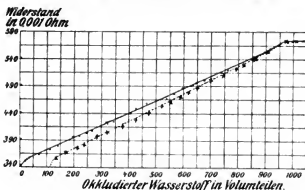


Fig. 4.

0,003 Amp. 1041 Volumteile Wasserstoff auf und gab 31 Volumteile freiwillig ab. Dabei stieg sein Widerstand von 0,3388 Ohm auf 0,5726 Ohm, d. h. im Verhältnis 1,690. Die darauf folgende Entladung wurde bei einer Stromstärke von 0,01 Amp. vollzogen, die Abweichung der Entladungskurve ist eine größere wie zuvor bei Anwendung von 0,001 Amp.

Die Entladungskurve stimmt beidemale in der Form mit der Beladungskurve genau überein, sinkt aber mit fortschreitender Entladung immer tiefer unter die Beladungskurve. Diese Abweichung ist sehr merkwürdig. Wenn man das Verhältnis

Tabelle III. (Fig. 4.)

Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
338,8	1,000	0,0	468,8	1,383	582,5
351,4	1,037	21,2	479,7	1,416	566,3
358,4	1,058	39,1	485,5	1,433	593,2
364,7	1,077	70,0	491,9	1,452	630,0
376,7	1,112	111,3	496,7	1,466	648,9
381,2	1,125	142,8	504,5	1,489	673,6
394,1	1,163	197,8	515,6	1,522	734,5
398,8	1,177	222,4	519,2	1,532	757,2
405,2	1,196	246,1	533,3	1,574	822,3
408,3	1,205	268,2	541,0	1,597	851,6
420,8	1,242	322,7	558,6	1,634	892,4
462,3	1,258	343,0	561,2	1,656	924,7
439,7	1,297	401,2	570,8	1,683	998,6
448,2	1,323	426,4	572,6	1,690	1041,2
454,3	1,341	465,7			

Tabelle IIIa. (Fig. 4.)

Widerstand in 0,001 Ohm	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand in 0,001 Ohm	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
572,6	1010,2	456,6	523,9
568,8	972,2	489,2	468,7
553,5	900,4	426,8	424,7
529,3	824,6	416,3	372,4
522,7	794,5	405,7	326,3
512,2	742,6	397,5	281,9
502,7	700,1	381,9	239,7
487,3	648,4	377,2	215,3
479,4	619,3	365,3	163,4
469,8	585,7	357,6	136,3
460,1	549,1	338,9	111,1

des Widerstandes zum Wasserstoffgehalt vom Beladeprozess auf den Entladeprozess übertragen darf, so könnte man das Resultat dahin aussprechen, daß bei der Entladung durch Sauerstoff die Wasserstoffabnahme größer ist als dem zugeführten Sauerstoff (bez. SO_2) entspricht. Alle sekundären Erscheinungen bei dieser Elektrolyse könnten nur eine verminderte, aber keine vermehrte Wasserstoffentziehung bewirken. Andererseits kann ein einfacher Diffusionsprozeß des Wasserstoffs aus dem Draht in die Flüssigkeit hinein auch nicht die Erklärung liefern, da die Abweichung ja mit der Stromstärke wächst. Auch zeigte der sich selbst überlassene Draht innerhalb mehrerer Tage keine freiwillige Widerstandsänderung. Vielleicht aber ist es überhaupt nicht statthaft, aus dem Widerstand auf den Wasserstoffgehalt nach den für den Beladeprozess gültigen Zahlen auch beim Entladeprozess zu schließen, da der Draht beim Entladen eigentümliche dauernde Veränderungen erfährt, wie im zweiten Teil nachgewiesen wird. Diesen Punkt völlig aufzuklären ist noch nicht gelungen. Ich muß mich damit begnügen, die Tatsache dieser Abweichungen festzustellen.

Mit dem folgenden Versuch sollte gleichzeitig eine möglichst genaue Orientierung der Anfangswerte festgelegt werden (vgl. p. 503 Krakau).

4. Versuch (Tab. IV und Fig. 5): Es wurde zu dem Zweck ein 22,6 cm langer und 0,5 mm dicker Palladiumdraht gewählt. Die Beladung geschah bei einer Stromstärke, die noch unter 0,001 Amp. lag. Quantitative Beobachtungen konnten eingetretener Undichtigkeiten halber nur bis zu einem Gehalt von 672 Volumteilen Wasserstoff gemacht werden. Die Beladung wurde jedoch fortgesetzt, als Maximalwert des bezüglichen Widerstandsverhältnisses wurde 1,693 erhalten. Der anfängliche Teil der Kurve zeigt die Steilheit des ursprünglichen Anstieges, das allmähliche Nachlassen und Erreichen der Geraden bei einem Gehalt von ca. 30 Volumenteilen Wasserstoff.

Die bisherigen Versuche waren bei einer Temperatur von 18° angestellt worden, für die folgenden wurde eine Temperatur von 0° gewählt.

Tabelle IV. (Fig. 5.)

Widerstand in Milli-Ohm	Verhältnis der Widerstände zum w_0	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand in Milli-Ohm	Verhältnis der Widerstände zum w_0	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
125,1	1,000	0,00	132,4	1,058	45,05
126,2	1,009	2,84	135,4	1,082	80,08
127,4	1,018	7,72	137,0	1,095	101,23
128,5	1,027	14,15	139,7	1,117	127,89
129,0	1,031	16,38	152,0	1,215	280,46
129,5	1,035	20,82	160,1	1,280	383,29
130,4	1,043	26,93	172,5	1,379	523,28
131,1	1,048	33,01	185,3	1,481	672,14

Widerstand
in 0,001 Ohm

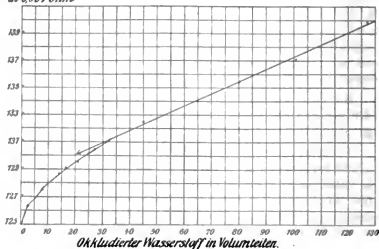


Fig. 5.

5. Versuch (Tab. V und Fig. 6): Der Palladiumdraht hatte eine Länge von 26,2 cm und einen Durchmesser von 0,3 mm. Beladung bei 0,002 Amp. Der ganze Prozeß erfolgte durchaus analog den früheren. Der Draht nahm 1032 Volumteile Wasserstoff auf und gab freiwillig 30 Volumteile wieder her. Der Widerstand erfuhr eine Steigerung von 0,3717 Ohm auf 0,6273 Ohm, d. h. im Verhältnis 1,688.

Tabelle V. (Fig. 6.)

Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
371,6	1,000	0,0	455,2	1,225	297,8
374,8	1,008	3,3	463,0	1,246	320,4
377,1	1,015	5,9	470,3	1,265	364,1
380,9	1,025	11,2	487,7	1,312	425,8
384,3	1,034	17,8	505,1	1,359	480,4
388,6	1,045	27,0	523,5	1,408	570,9
390,1	1,050	32,4	539,6	1,452	648,9
392,8	1,057	43,1	554,8	1,493	711,1
395,2	1,063	51,0	575,5	1,549	767,3
396,6	1,067	57,0	584,8	1,574	828,3
398,5	1,072	64,3	602,1	1,620	881,6
401,7	1,079	77,6	617,4	1,661	950,2
405,3	1,090	91,1	623,0	1,676	985,7
418,2	1,125	138,8	627,3	1,688	1016,9
429,0	1,154	189,2	627,3	1,688	1032,1
444,7	1,197	238,1			

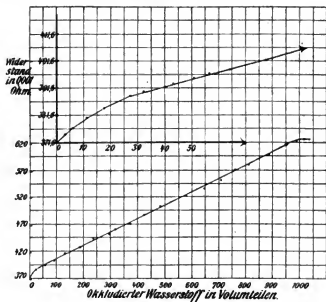


Fig. 6.

6. Versuch (Tab. VI u. Fig. 7): Länge des Drahtes 20,7 cm, Durchmesser 0,1 mm. Stromstärke 0,001 Amp. Der Widerstand stieg im Verhältnis 1,694.

Tabelle VI. (Fig. 7.)

Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen	Widerstand des Pd-Drahtes in 0,001 Ohm	Verhältnis des Widerstandes zum Anfangs- widerstand	Okkludierter Wasserstoff in Volumteilen
2851,4	1,000	0,0	3963,3	1,390	541,2
3016,5	1,058	34,0	4071,9	1,428	598,9
3082,6	1,081	61,4	4207,7	1,476	681,8
3176,3	1,114	115,6	4288,4	1,504	703,9
3261,8	1,144	156,2	4341,6	1,523	749,1
3336,4	1,170	183,5	4410,5	1,547	776,6
3430,4	1,203	251,2	4501,4	1,579	823,2
3515,5	1,233	282,9	4671,0	1,638	905,1
3573,4	1,253	335,0	4735,2	1,661	964,8
3666,7	1,286	394,8	4777,9	1,676	997,1
3787,0	1,328	438,8	4830,1	1,694	1010,6
3837,2	1,346	484,1	4830,1	1,694	1010,6
3912,3	1,372	506,0			

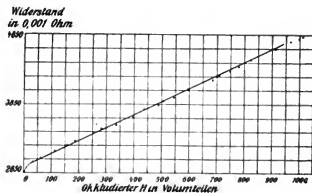


Fig. 7.

Das allen Versuchen gemeinsame Moment liegt in folgendem: Das Verhältnis des gemessenen Widerstandes zum Anfangswiderstand, d. h. zum Widerstand des reinen Palladiumdrahtes, das sich in sämtlichen Tabellen in der zweiten Spalte findet, ist bei irgend einem bestimmten in Vielfachen des Drahtvolumens ausgedrückten Gehalt an Wasserstoff für alle Versuche dasselbe. Trägt man diese Größen als Ordinaten in einem rechtwinkligen System ein, den okkludierten Wasserstoff als Abszissen, so erhält man Kurven, die sich sämtlich mit großer Genauigkeit der in Fig. 8 gezeichneten nähern. Beladet man daher einen Palladiumdraht, dessen Widerstand in reinem Zustand bekannt ist, mit Wasserstoff, so ist durch die Bestimmung des während der Beladung erlangten Widerstandes die okkludierte Quantität Wasserstoff völlig festgelegt. Nun ist es bei den meisten physikalischen Prozessen, die mit einem Palladiumdraht vorgenommen werden können, und deren Abhängigkeit von der Wasserstoffokklusion bestimmt werden soll, fast unmöglich, die aufgenommene Gasmenge direkt zu messen, während eine elektrische Widerstandsmessung zu jeder Zeit ohne große Schwierigkeiten ausgeführt werden kann. Es ist nach den Resultaten, die diese Untersuchung gezeitigt hat, also die Möglichkeit vorhanden, quantitativ die Beziehung zwischen der Wasserstoffokklusion und den Änderungen anzugeben, welche die physikalischen Konstanten des Drahtes (Torsionsmodul¹⁾, Elastizitätskoeffizient etc.) bei derartigen Prozessen durch die Wasserstoffokklusion in allen Stadien erleiden.

Meine Resultate bestätigen im wesentlichen die Angaben Krakaus über den anfänglichen Verlauf des Prozesses; sie stehen auch in Übereinstimmung mit den Angaben Knotts, daß im mittleren Teil des Prozesses die Beziehung zwischen der Menge des okkludierten Wasserstoffs und dem Widerstand eine lineare ist, und zwar der Art, daß die nach den beobachteten Werten gezeichnete Gerade nicht durch den Nullpunkt geht. Während sie aber bei Knott die Abszissenachse vor dem Nullpunkt schneidet, d. h. bei positiven Werten der Abszisse, trifft sie diese bei mir hinter dem Nullpunkt, auf

1) G. Ercolini, Nuovo Cimento (5) 9. p. 5. 1905.

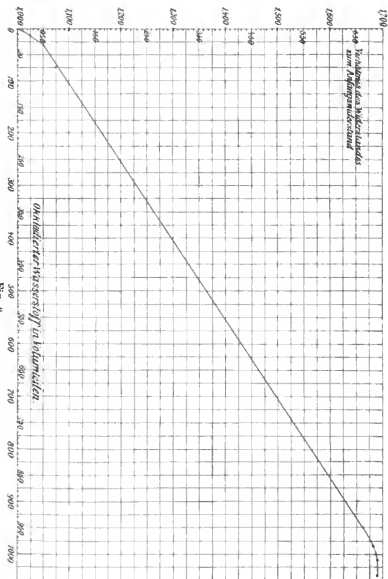


Fig. 8.

ihrem negativen Teil. Den gleichen Schluß kann man aus den Angaben Krakaus ziehen, so daß die quantitativen Angaben Knotts entschieden als unrichtig anzusehen sind. Die Kurven von Mc. Elfresh zeigen auffällige Abweichungen von dem von mir gefundenen Verlauf. Es muß, da nähere Angaben bei Elfresh fehlen, dahingestellt bleiben, ob diese Abweichungen vielleicht dadurch bedingt sind, daß Elfresh mit zu hoher Stromstärke beladen und infolgedessen eine Übersättigung der äußeren Schichten erhalten hat, die sich bei der Beobachtung noch nicht ausgeglichen hatte. (Näheres darüber enthält die Dissertation.)

In bezug auf die Maximalwerte der okkludierten Wasserstoffmenge und des erreichten Widerstandes stimmen meine Zahlen mit denen von Elfresh gut überein. Graham¹⁾ findet etwas kleinere Werte für den Zustand der Sättigung; sie wird nach ihm bei einem Gehalt von 925 Volumteilen Wasserstoff erreicht, während in meinen Kurven die Sättigung stets bei ca. 950 Volumteilen beginnt.

Teil 2.

Die Längenausdehnung von Palladiumdrähten in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffokklusion.

Bereits bei den in Teil 1 beschriebenen Versuchen fiel auf, daß mit der Wasserstoffokklusion eine beträchtliche Ausdehnung des Palladiumdrahtes Hand in Hand ging. Es lag daher nahe, den Verlauf dieser Erscheinung näher zu bestimmen. Denn die von Graham¹⁾ und Thoma²⁾ darüber angestellten Versuche konnten mangels geeigneter Methoden zur Bestimmung der okkludierten Wasserstoffquantitäten das Problem nicht erschöpfen.

Der benutzte Apparat gestattete die gleichzeitige Widerstandsmessung und Bestimmung der Verlängerung des durch ein Gewicht gespannten Drahtes (Beobachtung einer Marke durch ein Mikroskop). Die Wasserstoffbeladung erfolgte bei einer Stromstärke von 0,001 Amp. Die Resultate finden sich in den Tab. VII—IX und in Kurvenform in den Fig. 9—11.

1) W. P. Graham, Pogg. Ann. 136. p. 317. 1869.

2) M. Thoma, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 69. 1889.

Tabelle VII. (Fig. 9.)

Absolute Längenzunahme in mm	Lineare Ausdehnung in Proz.	Widerstands- verhältnis	Okkludierter Wasserstoff
0,216	0,098	1,053	36
0,403	0,183	1,076	69
0,631	0,287	1,097	102
0,772	0,351	1,123	139
0,981	0,446	1,146	173
1,186	0,539	1,177	220
1,371	0,623	1,204	261
2,020	0,918	1,275	368
2,202	1,001	1,298	399
2,317	1,053	1,315	426
2,574	1,170	1,339	454
2,937	1,335	1,386	532
3,232	1,469	1,432	600
3,458	1,572	1,457	637
3,736	1,698	1,485	681
3,920	1,782	1,516	725
4,356	1,980	1,561	794
4,451	2,023	1,578	820
4,589	2,086	1,587	836
4,792	2,178	1,615	877
4,926	2,239	1,632	902
5,251	2,387	1,664	951
5,416	2,462	1,678	980
5,630	2,559	1,686	1006
5,771	2,623	1,688	1013
5,920	2,691	1,690	
6,452	2,933	1,690	
Selbständige Verkürzung			
5,105	2,321	1,690	

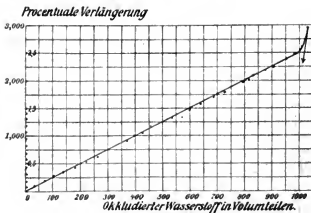


Fig. 9.

Tabelle VIII. (Fig. 10.)

Absolute Längenzunahme in mm	Lineare Ausdehnung in Proz.	Widerstands- verhältnis	Okkludierter Wasserstoff
0,052	0,023	1,019	8
0,106	0,047	1,022	11
0,142	0,063	1,035	19
0,226	0,100	1,047	29
0,321	0,142	1,062	50
0,466	0,206	1,076	69
0,597	0,264	1,087	86
0,707	0,313	1,101	107
1,105	0,489	1,145	173
1,268	0,561	1,162	199
1,442	0,638	1,186	235
1,616	0,715	1,208	266
1,980	0,876	1,252	332
2,170	0,960	1,277	371
2,368	1,048	1,310	402
2,805	1,241	1,344	469
3,146	1,392	1,378	522
3,535	1,564	1,426	591
3,926	1,737	1,474	663
4,111	1,819	1,492	689
4,305	1,905	1,516	726
4,692	2,076	1,571	807
4,929	2,181	1,598	852
5,056	2,237	1,608	867
5,291	2,341	1,645	923
5,679	2,518	1,674	972
6,240	2,761	1,687	1010
6,753	2,988	1,687	
Selbständige Verkürzung			
5,621	2,487	1,687	

Procentuale Verlängerung

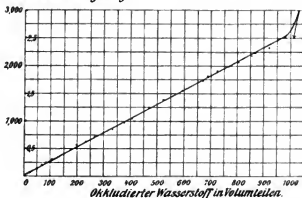


Fig. 10.

Tabelle IX. (Fig. 11.)

Absolute Längenzunahme in mm	Lineare Ausdehnung in Proz.	Widerstands- verhältnis	Okkludierter Wasserstoff
0,162	0,082	1,051	34
0,325	0,165	1,077	72
0,491	0,249	1,118	133
0,835	0,424	1,158	194
1,125	0,571	1,177	222
1,669	0,847	1,263	349
1,830	0,929	1,291	391
2,163	1,098	1,330	448
2,738	1,390	1,404	557
2,898	1,471	1,457	638
2,992	1,519	1,464	649
3,349	1,700	1,521	734
3,542	1,798	1,532	751
3,818	1,938	1,562	796
4,121	2,092	1,613	874
4,760	2,416	1,668	959
4,958	2,514	1,685	1000
5,638	2,862	1,688	
Selbständige Verkürzung			
4,814	2,190	1,688	

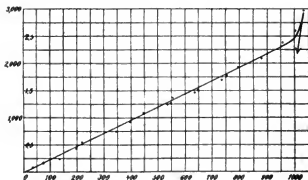


Fig. 11.

Tab. X enthält in den ersten drei Zeilen die gefundenen Endwerte, der Durchmesser der ersten beiden Drähte war 0,3 mm, der des letzten 0,15 mm. Die Drähte wurden stets vor Beginn der Beladung mehrere Tage durch ein Gewicht von 166 g gestreckt, so daß Störungen während des Versuches infolge dieses Gewichtes nicht zu befürchten waren. Aus den drei Versuchen folgt, daß die Längenzunahme des Drahtes von Anfang an direkt proportional der Wasserstoffaufnahme erfolgt und daß sie erst in den letzten Stadien, etwa bei einem Gehalt von 980 bis 1000 Volumteilen Wasserstoff, in stärkerem Maße zunimmt als bisher. Bei der nach Unterbrechung des Stromes erfolgenden freien Wasserstoffentwicklung tritt eine recht beträchtliche Verkürzung ein. Wird schließlich sämtlicher Wasserstoff durch Sauerstoffentwicklung aus dem Draht entfernt, so verkürzt er sich noch weiterhin, um am Ende des Prozesses von seiner ursprünglichen Länge 1,2 bis 1,4 mm verloren zu haben. Die Versuche bei der Beladung galten für beendet, als keine Längenzunahme mehr eintrat; die Zunahme des Widerstandes (um 1,69) hielt sich in den bereits früher gefundenen Grenzen, bei der Sauerstoffentwicklung wurde stets der anfängliche Widerstandswert erreicht.

Tabelle X.

Länge des Palladiumdrahtes vor dem Versuch	Lineare Ausdehnung nach der Wasserstoff- entwicklung		Verkürzung bei der selbständigen Wasserstoffent- wicklung in mm	Verkürzung in mm bei der Sauerstoff- entwicklung	Länge des Palla- diumdrahtes nach dem Versuch
	beobachtet in mm	in Proz. der Draht- länge			
mm					mm
1. 220	6,452	2,933	1,347	6,342	218,763
2. 226	6,753	2,988	1,132	7,023	224,598
3. 197	5,638	2,862	1,324	5,607	195,707
4. 203	6,752	3,326	1,326	5,403	203,473
5. 192	5,520	2,88	1,200	5,670	190,650

Die Erscheinungen verlaufen anders, wenn der Draht durch ein größeres Gewicht (296 g) dauernd gespannt gehalten wird, wie die vierte Reihe der Tab. X zeigt.

Auf Grund dieses Versuches erschien es notwendig zu prüfen, ob die früheren bei einer Belastung mit 166 g gewonnenen Zahlen nicht am Ende auch schon durch das spannende Gewicht beeinflußt waren. Es wurden daher Versuche mit einem Draht gemacht, der während der Beladung und Entladung gar nicht belastet war und nur zum Zweck der Messung seiner Länge jedesmal vorübergehend mit einem Gewicht beschwert wurde. Die erhaltenen Werte (fünfte Reihe der Tab. X) zeigen gute Übereinstimmung mit denen der ersten Versuche.

Auf Grund der im zweiten Teil angegebenen Werte für die Längenänderungen eines Palladiumdrahtes bei der Wasserstoffokklusion läßt sich für jeden Augenblick des Prozesses sein spezifischer Widerstand bestimmen. Für den ersten Versuch (Teil 1) sind diese Werte in der letzten Spalte der Tab. I berechnet unter der bereits von Graham und Thoma gemachten Annahme, daß die Änderung der Querdimensionen des Drahtes in gleichem Verhältnis stattfindet wie die der Länge. Danach wächst der spezifische Widerstand in einem etwas stärkeren Verhältnis als der direkt gemessene Widerstand des Drahtes. Ob die gleichen Annahmen auch für die Verkürzung gemacht werden dürfen, ist zweifelhaft. Da der Widerstand bei der folgenden Entladung auf den Anfangswert zurückgeht, so müßte sich, wenn auch der spezifische Widerstand den ursprünglichen Wert erreicht hätte, die Querschnittsfläche in demselben Verhältnis wie die Drahtlänge verkleinert haben. Graham¹⁾ aber hat gefunden, daß bei der Entfernung des Wasserstoffs aus dem Palladium trotz der damit verbundenen Reduktion auf eine bedeutend kleinere Länge (nicht Volumen, wie es versehentlich in der Dissertation heißt) als die ursprüngliche das Palladium an Dichte nicht zu-, sondern abnimmt; er schließt daraus, daß der Draht sich nur der Länge nach zusammenzieht, während seine Dicke die gleiche bleibt. Dann müßte also der spezifische Widerstand gerade um so viel zunehmen, daß der ursprüngliche Widerstand wieder erreicht würde. In beiden Fällen ist es eine merkwürdige Tatsache, daß der Gesamtwiderstand des Drahtes bei der Wasserstoffentladung wieder genau auf den Ausgangswert zurückkommt.

1) W. P. Graham, Pogg. Ann. 136. p. 317. 1869.

Für die in den Kurven befindlichen Wendepunkte, die mit großer Regelmäßigkeit bei einem Gehalt von 30 und ca. 950 Volumteilen Wasserstoff aufgetreten sind, lassen sich die Gewichtsverhältnisse berechnen, nach denen in den betreffenden Punkten Palladium mit Wasserstoff zusammentritt. Die Atomgewichte beider Elemente sind 106,5 und 1,008, ihre spezifischen Gewichte 11,4 und 0,09005 (bezogen auf Wasser). Danach kommt für einen Gehalt von 30 Volumteilen Wasserstoff auf 40 Atome Palladium 1 Atom Wasserstoff, für 950 Volumteile Wasserstoff berechnet sich dagegen das Atomverhältnis beider Elemente wie 2:1,585. Diese Verhältniszahl bedingt annähernd die Formel Pd_2H_2 , der 899 Volumteile Wasserstoff auf 1 Volumteil Palladium entsprechen. Um PdH zu bekommen, müßten in dem Palladiumdraht 1198 Volumteile Wasserstoff enthalten sein. Dewar¹⁾ nimmt das Zustandekommen einer Verbindung Pd_3H_2 an; Pd_3H_2 liefert aber nur 799 Volumteile Wasserstoff auf 1 Volumteil Palladium. Nach Troost und Hautefeuille²⁾ entsteht eine Verbindung Pd_2H , sie verlangt, daß 599 Volumteile Wasserstoff auf 1 Volumteil Palladium kommen. Jene Forscher schlossen nämlich aus der Tension des in höherer Temperatur aus dem Palladium entwickelten Wasserstoffs auf das Zustandekommen dieser Verbindung Pd_2H . Enthält das Palladium nur bis zu 600 Volumteilen Wasserstoff, so fanden sie, daß die Spannkraft des freigewordenen Wasserstoffs für jede Temperatur konstant war, während sie sich für höheren Gehalt des Gases änderte. Nach ihnen wären dann die über 600 Volumteile okkludierten Quantitäten Wasserstoff nur mechanisch absorbiert. In den vorliegenden Resultaten findet sich für diese Angabe kein Anhalt.

Resultate.

1. Der Widerstand eines Palladiumdrahtes steigt mit der Okklusion der ersten Quantitäten Wasserstoff sofort und steil an. Das Anwachsen läßt allmählich nach, um von einem Gehalt von etwa 30 Volumteilen an (d. h. Vielfachen des Drahtvolumens, das Drahtvolumen selbst als Einheit genommen) proportional der Menge des okkludierten Wasserstoffs vor sich zu gehen.

1) Vgl. Dammer, Chemie III. p. 879. 1893.

2) L. Troost u. P. Hautefeuille, Pogg. Ann. 153. p. 144. 1874.

Nachdem der Draht ca. 950 Volumteile okkludiert hat, tritt eine abermalige Wendung im Verlauf der Erscheinung ein, das Steigen des Widerstandes hält nicht mehr Schritt mit der Aufnahme des Wasserstoffs, sondern läßt stetig nach.

2. Ein Palladiumdraht enthält in gesättigtem Zustand gegen 1000 Volumteile Wasserstoff okkludiert.

3. Die Übersättigung mit Wasserstoff ruft keine Widerstandsänderung hervor. Der in übersättigtem Zustande enthaltene Wasserstoff wird freiwillig wieder abgegeben, ebenfalls ohne den Widerstand zu beeinflussen.

4. Der Widerstand eines Palladiumdrahtes steigt durch die Wasserstoffokklusion im Maximum im Verhältnis 1,69, und zwar gilt für das Verhältnis des gemessenen Widerstandes w zum Anfangswiderstand w_0 von 30 Volumteilen an bis zu 950 Volumteilen (vgl. Fig. 8)

$$\frac{w}{w_0} = a + b \cdot H,$$

wo $a = 1,0292$

$b = 0,000668$ ist und H die Zahl der Volumteile bedeutet, für die jener Wert $\frac{w}{w_0}$ berechnet werden soll.

5. Das Verhältnis des von einem Palladiumdraht während der Beladung in irgendeinem Punkte erreichten Widerstandes zu dem Widerstand des unbenutzten Palladiumdrahtes hängt nur von der Quantität des okkludierten Wasserstoffs ab.

6. Die Längenausdehnung eines Palladiumdrahtes bei der Okklusion von Wasserstoff erfolgt bis zur Sättigungsgrenze direkt proportional der aufgenommenen Wasserstoffmenge, und zwar pro Zentimeter um 0,00002539 cm für jeden Volumteil Wasserstoff.

7. Die Übersättigung mit Wasserstoff bewirkt eine verhältnismäßig größere Verlängerung.

8. Sowohl bei der freiwilligen Wasserstoffabgabe als auch bei der Entfernung des Wasserstoffs aus dem Draht durch Sauerstoffentwicklung übertreffen die eintretenden Verkürzungen die entsprechenden Verlängerungen. Am Ende des Prozesses ist der Draht kürzer als zu Anfang, sein Widerstand dagegen ist der ursprüngliche.

(Eingegangen 24. April 1906).

4. *Über das Verhalten des Gußeisens bei langsamen Belastungswechseln;*¹⁾ *von S. Berliner.*

Einleitung.

Wenn man Gußeisen oder überhaupt einen Körper, der dem Hookeschen Gesetze *nicht* folgt, belastet und wieder entlastet, so erhält man bekanntlich im Last-Dehnungs- oder p - λ -Diagramm zwei getrennte Kurven. Dabei tritt in den meisten Fällen, jedoch nicht in allen, eine bleibende Dehnung ein. Belastet man wieder, so erhält man eine dritte Kurve etc. Man kann auf diese Weise die ganze p - λ -Ebene oder doch wenigstens einen Teil derselben mit solchen Belastungs- und Entlastungskurven bedecken. Die für diese Kurven geltenden Gesetzmäßigkeiten sollen in vorliegender Arbeit untersucht werden.

Die Versuchsanordnung.

a) Die Maschinen.

Für die Untersuchungen stehen im hiesigen Institut für angewandte Mechanik eine Universalmaschine von Mohr & Federhaft und eine Torsionsmaschine von Amsler-Laffon & Sohn zur Verfügung. In die erste kann nach Bedarf eine Vorrichtung für Zug- oder eine solche für Druckbeanspruchung eingesetzt werden.

b) Die Spiegelapparate.

Die Messung der Drehungen und der Torsionen geschah mit Spiegelapparaten, welche in der in den Fig. 1 und 2 angegebenen Weise angeordnet waren. In beiden Fällen geht der Lichtstrahl von der Skala über beide Spiegel in das Fern-

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

rohr. So erhält man bei dem Torsionsversuch sofort die gegenseitige Verdrehung der beiden durch die Spiegelhalter fixierten Querschnitte, bei dem Zug- oder Druckversuch die

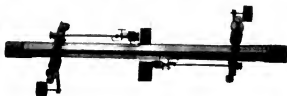


Fig. 1.

Summe der Dilatationen zweier gegenüberliegender Seiten des Probestabes.

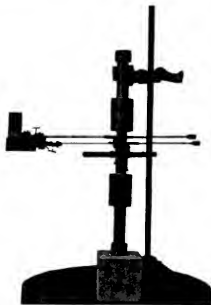


Fig. 2.

Die bei diesen Anordnungen entstehenden Fehler habe ich in meiner Dissertation untersucht.¹⁾ Es soll hier nicht

1) Dissertation Göttingen 1906.

darauf eingegangen werden, da die Fehler für die folgenden Versuche nicht in Betracht kommen.

c) Die Probestäbe.

Für *Druckversuche* wurden durchweg Rundstäbe mit einem Durchmesser von 2 cm, einer Länge von 8 cm und einer Meßlänge von 5 cm angewandt. Für *Zugversuche* und *Zugdruckversuche* waren auf die Enden der Stäbe 3 cm lange grobe Gewinde aufgedreht (Fig. 3), so daß die Stäbe mit Hilfe von Muttern und stählernen Ansatzstücken in die Zerreißmaschine eingespannt werden konnten. Der Schaft der Stäbe hatte dieselben Dimensionen wie die einfachen Probestäbe für Druck. Für den *Torsionsversuch* wurde ein 50 cm langer Rundstab mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Meßlänge von 30 cm verwandt.



Fig. 3.

Die mittlere Entfernung der Skala von den Spiegeln wurde bei den Zugdruckversuchen so gewählt, daß das Übersetzungsverhältnis gleich 1:1000 ist. Ist daher λ die Skalenablesung in zehntel Millimetern, so ist die spezifische Dehnung

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot 10^{-4}}{50} = 2 \lambda 10^{-6}.$$

Für die spezifische Spannung σ gilt bei dem Querschnitt der angewandten Probestäbe

$$\sigma = \frac{P}{\pi}.$$

In den Tabellen der Arbeit sind immer die Werte von λ und P angegeben, nicht die von ε und σ .

d) Das Material.

Die Versuche wurden mit Stäben von hochwertigem Gußeisen ausgeführt, welche von der Firma Friedr. Krupp, A.-G., in liebenswürdiger Weise eigens zu diesem Zweck zur Verfügung gestellt worden sind. Die Stäbe sind aufrecht von unten gegossen, um ein möglichst homogenes Material zu erzielen. Der Durchmesser der Stäbe betrug im Rohzustande 32 mm

bez. 40 mm; ihre Länge 500 mm. Sie wurden dann vorsichtig auf 22 mm bez. 32 mm abgedreht und durch Feilen und Schmirgeln auf 20 bez. 30 mm gebracht.

Erster Teil.

Die Erscheinungen ohne Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung.

I. Die Ausschaltung der elastischen Nachwirkung.

Beansprucht man einen noch niemals belasteten Stab mit stetiger und möglichst großer Belastungsgeschwindigkeit auf Zug, Druck, Torsion oder dergleichen, so erhält man im p - λ -Diagramm die sog. jungfräuliche Kurve des Stabes. Auf derselben möge etwa von 0—1 fortgeschritten werden. Hält man dann p_1 konstant, so zeigt es sich, daß der Stab trotzdem noch eine geringe Verlängerung erleidet, ein Phänomen, welches man als elastische Nachwirkung zu bezeichnen pflegt.

Nach einer gewissen Zeit sei der Stab im Punkte 1' angekommen (Fig. 4). Es ist nun experimentell die Frage zu

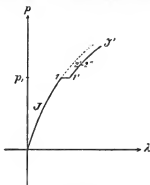


Fig. 4.

beantworten, wie sich der Stab vom Punkte 1' aus weiter bewegt, wenn die Belastung nun weiter fortgesetzt wird. Bewegt er sich etwa auf J' , wenn J' durch Parallelverschiebung von J entsteht oder gar unterhalb von J' . Gerade das letzte hat etwas Einleuchtendes, wenn man bedenkt, daß ja die Nachwirkung in 1' noch nicht beendet zu sein brauchte, und daß vor allem in einem Punkte 2' wieder eine neue Nach-

wirkung 2' 2" auftritt. Diese Annahme ist in der Tat den Ansätzen über elastische Nachwirkung von Boltzmann u. a. zugrunde gelegt worden, durch Einführung des Prinzips der Superposition.

Das Experiment dagegen zeigt ganz etwas anderes. Der Stab steigt von I' aus steil an (Fig. 5), etwa unter demselben Winkel, wie die jungfräuliche Kurve im Nullpunkt und erreicht bereits nach einer geringen Vermehrung der Last die Verlängerung der jungfräulichen Kurve wieder. Es wäre nun sehr gut denkbar, daß bei diesem Ansteigen die jungfräuliche Kurve noch überschritten würde. Das Experiment zeigt jedoch, daß ein solches Überschreiten nicht eintritt.

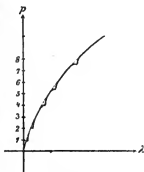


Fig. 5.

Bei einem Versuch wurde bei $p = 1, 2, 4, 5,5$ und $7,5$ t. die Last so lange konstant gehalten, bis keine merkliche Bewegung des Stabes mehr eintrat.

Bezeichnet p_1 die Last, bei welcher die Pause gemacht worden ist, bezeichnet ferner λ die wirkliche Dehnung, dagegen λ' diejenige Dehnung, welche den extrapolierten Stücken der jungfräulichen Kurve entsprechen würde, und trägt man $p - p_1$ als Abszisse, $\lambda - \lambda'$ als Ordinate auf, so erhält man umstehendes Diagramm (Fig. 6). Die Kurven streben sehr schnell dem Werte $\lambda - \lambda' = 0$, d. h. der Kurve der schnellen Dehnungen zu.

Man gelangt also nach einer langen Pause durch mäßig schnelles Mehrbelasten mit $0,5$ bis $0,6$ t. wieder auf die Kurve der schnellen Dehnung zurück und zwar ohne dieselbe nachher zu überschreiten.

Dieses Resultat ist für die folgenden Experimente von außerordentlicher Wichtigkeit. Es ist natürlich unmöglich, momentan eine größere Reihe von Ablesungen zu machen, um so die jungfräuliche Kurve zu erhalten. Nach dem Vorigen ist es nun aber nur nötig, die Laststufen nicht unterhalb einer gewissen Größe zu wählen und sofort nach Erreichung der bestimmten Last abzulesen.

Bei den folgenden Versuchen ist denn auch kein Wert mehr auf *stetige* Belastung gelegt, sondern *nach* der Ablesung

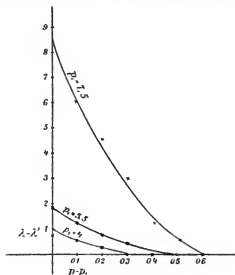


Fig. 6.

der Dehnung meist eine kurze Pause gemacht, in der die verschiedenen Werte notiert wurden und das Laufgewicht neu eingestellt werden konnte.

Das Resultat der obigen Untersuchung scheint auf den ersten Blick im Widerspruch zu stehen mit Beobachtungen von Bauschinger (Münch. Mittlg. 1891, Heft 20) und anderen, nach denen ein starker Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Dehnungskurven stattfindet, derart, daß man durch Variieren der Belastungsgeschwindigkeit eine Kurvenschar erhält, die zwischen den sogenannten Kurven der langsamen und der schnellen Dehnung gelegen ist. Der Widerspruch fällt, wenn man darauf achtet, daß in diesen Arbeiten die Belastung nicht mit einer gewissen Geschwindigkeit *stetig* bis zum Augenblick der Ablesung vorgenommen ist, sondern daß schnell belastet und dann eine gewisse Zeit bis zur Ablesung der Dehnung gewartet worden ist.

II. Die Ausschaltung der Vorgeschichte des Stabes.

Es möge wieder ein bislang noch unbelasteter Stab von 0 bis 1 gebracht werden (Fig. 7). Nach kurzer Pause, in welcher der Stab von 1 bis 1' fließt, werde entlastet. Dabei bewege sich der Stab auf einer Kurve, die als *Entlastungskurve* bezeichnet werden möge. Sie hat einige Ähnlichkeit mit einer umgekehrten, in 1' anfangenden jungfräulichen Kurve, doch ist ihre Krümmung geringer. Es bleibt eine gewisse Dehnung zurück, die sich mit der Zeit etwas verringert. Dann möge wieder belastet werden. Die Kurve, auf der der Stab sich hierbei bewegt, möge die *Belastungskurve* heißen. Sie sieht der Entlastungskurve sehr ähnlich. Die Ähnlichkeit ist um so größer, je länger man nach dem Entlasten gewartet hat. Zunächst zeigt es sich, daß bei der Last p_1 die Dehnung etwas größer ist, als sie vor der Entlastung war, und zwar ist die Differenz um so kleiner, je länger p_1 nach der ersten Belastung (0 1) hat wirken können.

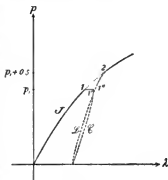


Fig. 7.

Belastet man von 1'' aus weiter, so zeigt sich derselbe Vorgang, wie nach einer elastischen Nachwirkung (1 1''). Die Belastungskurve setzt sich noch ein kurzes Stück in der alten Richtung fort, hiegt dann um und trifft sehr bald die jungfräuliche Kurve. Auch hier tritt ein Überschreiten derselben nicht ein. Die Form der Kurven $\lambda - \lambda'$ ist dieselbe, wie auf p. 532 (Fig. 6). Sie ändert sich auch nicht, wenn man innerhalb des Lastintervalles 0 bis p_1 beliebige Belastungen und Entlastungen vorgenommen hat.

Sobald also der Stab mit mehr als $p_1 + 0,5 t$. belastet ist, kann man der Dehnungskurve nicht mehr ansehen, was für Belastungen und Entlastungen unterhalb von p_1 vorgenommen sind.

Wie sich aber ein Stab, welcher bis zu einer bestimmten Last belastet war, bei geringeren Lasten verhält, darüber mögen die folgenden Experimente Aufschluß geben, welche zu

Resultaten führen werden, die ganz parallel zu denjenigen laufen, die Hr. E. Madelung¹⁾ kürzlich für die magnetische Hysteresis gefunden hat. Dabei möge zunächst von den durch die elastische Nachwirkung bedingten Erscheinungen abgesehen werden, was zulässig ist, weil die hierdurch entstehenden Abweichungen auf einen sehr geringen Betrag reduziert werden können. Es soll dann im zweiten Teil der Arbeit kurz die Stellung der elastischen Nachwirkung zu diesen Versuchen dargelegt werden.

III. Die Belastungs- und Entlastungskurven als Funktionen der Umkehrpunkte.

Es möge analog der Madelungischen Bezeichnung ein Punkt *A* oder *B* der p - λ -Ebene, in welchem die Richtung der Laständerung umkehrt, als *Umkehrpunkt* bezeichnet werden. Es wird dann durch jeden solchen Umkehrpunkt eine Kurve fest definiert, und zwar durch den Punkt *A* eine Entlastungskurve, durch *B* eine Belastungskurve. Das Ziel der Untersuchung eines Materials, das nicht dem Hooke'schen Gesetze folgt, muß nun sein, für jeden Punkt der λ - p -Ebene die zugehörige Entlastungs- und Belastungskurve zu ermitteln.

Es zeigt sich nun folgendes (Fig. 8):

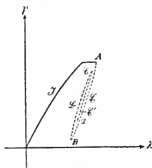


Fig. 8.

Zieht man \mathfrak{B} lang genug, so gelangt man nach *A* zurück. Kehrt man dagegen in *C* um und geht auf \mathfrak{C}' weiter, so gelangt man nach *B* zurück. Geht man von *B* aus auf \mathfrak{B} über *A* hinaus weiter, so gelangt man, wie vorher erwähnt, auf die jungfräuliche Kurve. Analog gelangt man, wenn man von *D* aus über *C* hinausgeht, auf die Kurve \mathfrak{B} .

1) E. Madelung, Dissert. Göttingen 1905: Über Magnetisierung durch schnellverlaufende Ströme etc.; Ann. d. Phys. 17. p. 861. 1905.

IV. Langsame Schwingungen und die Durchschreitungskurven.

Eine eigentümliche Erscheinung erhält man, wenn man, wie in der Fig. 9, den Stab eine Art Spirale durchwandern läßt, indem man immer kurz vor dem vorletzten Umkehrpunkte die Richtung der Laständerung umkehrt. Der Stab führt so ganz langsame, erzwungene Schwingungen aus, deren Amplituden immer kleiner werden. Man erreicht endlich den Punkt *M*, der der Mittelpunkt der Spirale oder der Schwingung heißen möge. Belastet man von ihm aus, so gelangt man, wie das übrigens auch aus den vorigen Sätzen vorausgesehen werden konnte, durch alle oberhalb *M* gelegenen Umkehrpunkte hindurch.¹⁾ Dasselbe geschieht, wenn man von *M* aus entlastet mit den unterhalb *M* gelegenen Umkehrpunkten. Eine solche von *M* aus durch die Umkehrpunkte gehende Kurve heiße eine *Durchschreitungskurve*. Sie zerfällt in einen unteren und einen oberen Teil. Einer von beiden kann immer nur wirklich durchwandert werden, je nachdem man von *M* aus entlastet oder belastet.

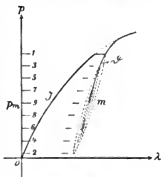


Fig. 9.

Über diese Kurven möge zunächst eine Reihe von Sätzen angegeben werden, zwar sollen diese Sätze zunächst in einer ersten Annäherung mitgeteilt werden. Spätere Abschnitte werden sich dann mit den im allgemeinen sehr kleinen Abweichungen beschäftigen und die zunächst angegebenen Sätze vervollständigen.

1. Der untere Teil ist kongruent dem oberen Teil und geht aus diesem durch Drehung um 180° um *M* hervor, hat also entgegengesetzte Krümmung.

1) Diese Erscheinung ist von Hrn. Madelung auch beobachtet worden. In der zitierten Arbeit ist davon nichts erwähnt. Hr. Madelung hat mir die Beobachtung gelegentlich mitgeteilt. Für die hierdurch gegebene Anregung bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1.

$p - 5$ in t.	Obere Umkehr- punkte	Untere Umkehr- punkte	Differenz	Obere Durchschr.- kurve	Differenz
4,5	[627]	[671]	[- 34]	[645]	[- 18]
4,0	540	566	- 26	547	- 7
3,5	468	482	- 14	468	0
3,0	391	403	- 12	396	- 5
2,5	327	332	- 5	326	1
2,0	258	263	- 5	258	0
1,5	190	192	- 2	190	0
1,0	127	127	0	127	0
0,5	60	64	- 4	63	- 3
0	0	0	0	0	0

Als Beispiel mögen die Umkehrpunkte zwischen den Lasten 9,5 t. und 0,5 dienen. Die Lasten und Dehnungen der Tabelle 1 sind auf Last und Dehnung des Mittelpunktes bezogen. Die vorletzte Kolumne enthält die Werte der unteren Durchschreitungskurve. (Die äußersten Werte einer solchen Spirale sind immer auszuschließen, da hier die elastische Nachwirkung in Betracht gezogen werden muß.)

Die Differenzen zeigen, daß der untere Teil ein wenig stärker gekrümmt ist. Auf diese Erscheinung soll im X. Abschnitt noch eingegangen werden.

2. *Der obere Teil einer Durchschreitungskurve von M bis A läßt sich zur Deckung bringen mit dem Stücke der jungfräulichen Kurve von 0 bis $p_A - p_M$, liegt jedoch steiler als dieses, falls es sich um einen Druckversuch, schräger, falls es sich um einen Zugversuch handelt.*

Tabelle 2.

$p - p_i$ in t.	Jungfr. Kurve $\lambda \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^6$	Gedrehte jungfr. Kurve $\lambda \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^6$	Durchschr. Kurve $\lambda' \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^6$	Differenz
0	0	0	0	0
0,5	73	63	63	0
1,0	143	123	125	- 2
1,5	222	192	191	1
2,0	297	257	257	0
2,5	378	328	328	0
3,0	458	[398]	[406]	- 8

In der Tab. 3 ist der Teil der jungfräulichen Kurve von 0 bis 3,0 t. mit einer Durchschreitungskurve von 5 bis 8,0 t. ($p_1 = 5$) verglichen.

Über die Größe dieser Drehung soll später gesprochen werden.

Handelt es sich also um ein Material, bei dem die jungfräulichen Kurven für Zug und Druck kongruent sind, und rechnet man die Formänderung für Druck positiv, für Zug negativ, so entspricht der obere Teil der Durchschreitungskurven der jungfräulichen Kurve für Druck, der untere Teil der jungfräulichen Kurve für Zug.

V. Schwingungen um den Nullpunkt.

Es fragt sich, ob man bei der einfachen Beziehung der Durchschreitungskurven zu der jungfräulichen Kurve diese nicht selbst als Durchschreitungskurve darstellen kann, die ihren Mittelpunkt im Nullpunkte hat.

Es handelt sich also darum, durch abwechselnde Zug- und Drucklastung des Stabes eine Spirale um den Nullpunkt zu beschreiben. Es tritt aber bei diesem Versuch eine störende Nebenerscheinung auf, die erst später besprochen werden kann und die auf einer unsymmetrischen Veränderung des Elastizitätsmodus bei steigender Last beruht.

Um dieser Unsymmetrie auszuweichen, wurde deshalb ein Torsionsversuch angestellt, bei dem eine Unsymmetrie zwischen einer Drehung nach links und nach rechts nicht vorhanden sein kann, da es sich ja um ein quasiisotropes Material handelt.

Es wurde hierbei bis 45 mkg belastet und zwischen +45 mkg und -45 mkg, also symmetrisch zum Nullpunkt eine Spirale genommen, die im Nullpunkt endigte. Es zeigte sich nun in der Tat, daß die von $0 \equiv M$ aus genommene Durchschreitungskurve mit der jungfräulichen Kurve fast übereinstimmt.

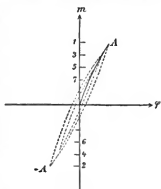


Fig. 10.

Darauf wurde zwischen $45 + 15 = 60$ und $-45 + 15 = -30$ mkg eine Spirale genommen, deren Durchschreitungskurve mit der ersten, also auch mit der jungfräulichen Kurve kongruent ist.

Durch Schwingungen um den Nullpunkt mit abnehmender Amplitude wird also ein Stab wieder in einen quasi-jungfräulichen Zustand versetzt.

Tabelle 3.

Dreh- Moment $M - M_1$ in mkg	I Jungfr. Kurve $M_1 = 0$	II Durchschr.- Kurve $M_1 = 0$	Differenz I—II	III Durchschr.- Kurve $M_1 = 15$	Differenz I—III
0	0	0		0	
7,5	204	194	10	191	13
15,0	401	400	4	385	19
22,5	614	604	10	605	9
30,0	831	821	10	835	- 4
37,5	1077	1055	22	1075	+ 2
45,0	1342	[1316]	[26]	[1336]	+ 6

Die Versuchswerte sind in Tab. 3 enthalten. Die letzte Kolumne enthält die Zahlen der zweiten Durchschreitungskurve reduziert auf die Dehnung in ihrem Mittelpunkt bei 15 mkg.

VI. Erste Interpolationsformel für die Durchschreitungskurven.

Infolge der einfachen Beziehungen zur jungfräulichen Kurve bieten nun die Durchschreitungskurven ein bequemes Mittel, um sich über das Verhalten des Materiales bei irgendwelchen Lasten zu orientieren. Eigentlich sind die Durchschreitungskurven ja nur eine Gesamtheit von Umkehrpunkten, die in bestimmter, einfacher Weise angeordnet sind; es hat sich aber gezeigt, daß ihre Form (nicht ihre Lage) für das vorliegende Material charakteristisch ist, und es möge deshalb für diese Kurven eine Interpolationsformel aufgestellt werden. Da der untere Teil, wie früher gezeigt, kongruent dem oberen ist, so darf diese Formel nur ungerade Potenzen enthalten.¹⁾ Es zeigt sich, daß die Gleichung

$$\lambda = a(p - p_1) + c(p - p_1)^3$$

die Kurven innerhalb recht weiter Grenzen schon gut darstellt. (Vgl. die Tabelle 4 auf p. 540.) p_1 ist hierin die dem Mittel-

1) Die von J. O. Thompson (Wied. Ann. 44. p. 555. 1891) benutzte Formel $\lambda = ap + bp^2 + cp^3$ ist deshalb hier nicht anwendbar.

punkte der Spirale zukommende Last. a ist die Dehnungszahl im Punkte $p = p_1$. Sie ist noch eine Funktion des Mittelpunktes, während c eine Konstante des Materiales ist.

Die Konstanten sind der Bequemlichkeit halber auf die Werte p , nicht auf die spezifischen Werte σ bezogen. Für diese hat man

$$\alpha = 2 \pi 10^{-6} \cdot a,$$

$$\gamma = 2 \cdot \pi^3 10^{-6} \cdot c$$

zu setzen (vgl. p. 529).

Wie sich nun a als Funktion des Mittelpunktes der Spirale darstellt, soll in den nächsten beiden Abschnitten untersucht werden.

VII. Schwingungen um Punkte der Geraden $p = \text{Konst.}$

Nimmt man (Fig. 11) nacheinander Spiralen zwischen $(p_1 + a)$ und $(p_1 - a)$; $(p_1 + b)$ und $(p_1 - b)$ etc., die also alle ihren Mittelpunkt auf der Geraden $p = \text{Konst.} = p_1$ haben, so sind die Durchschreitungskurven dieser Spiralen alle gleich gerichtet, es können also die entsprechenden Stücke durch ein-

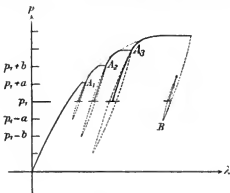


Fig. 11.

fache Parallelverschiebung ineinander übergeführt werden. Dabei ist es gleichgültig, ob die Spiralen in Punkten A_1, A_2, A_3 ihren Anfang haben, oder in irgend einem anderen Punkte B .

Die Tab. 4 enthält in den Spalten 1, 2, 3, 4 die Werte $\lambda - \lambda_1$ von vier hintereinanderliegenden Durchschreitungskurven, wenn λ_1 jedesmal die Dehnung im Mittelpunkte der Spirale

ist. Es folgt dann die gedrehte jungfräuliche Kurve (vgl. p. 536) und in der letzten Kolonne die nach der Formel

$$\lambda = 125,75(p - p_1) + 0,6875(p - p_1)^3$$

berechneten Werte.

Tabelle 4.

Last $p - p_1$	1	2	3	4	Jungfrl. K. $p_1 = 0$ $\lambda_0 = 0$	Be- rechnet
	$p_1 = 5$	$p_1 = 5$	$p_1 = 5$	$p_1 = 5$		
	$\lambda_1 = 948$	$\lambda_2 = 1178$	$\lambda_3 = 1725$	$\lambda_4 = 2983$		
4,5			[645]		623	629
4,0			547		547	547
3,5			468		473	470
3,0		[406]	396		396	396
2,5		328	326		328	325
2,0		257	258		257	257
1,5	[192]	191	190	[190]	192	191
1,0	123	123	127	128	123	126
0,5	62	62	63	62	63	63
0	0	0	0	0	0	0

Für die nicht gedrehte jungfräuliche Kurve ist $a = 145,75$.

VIII. Schwingungen um Punkte verschiedener Laststufen.

Beschreibt man von verschiedenen Punkten der jungfräulichen Kurve (Fig. 12) derartige Spiralen von gleicher Länge und bestimmt die Durchschreitungskurven, so sind dieselben natürlich kongruent, da sie ja alle dem unteren Stück der jungfräulichen Kurve kongruent sind. Je weiter man sich aber von Null aus entfernt, um so stärker liegen diese Kurven verdreht und zwar liegen sie immer steiler längs der Druckseite der jungfräulichen Kurve, flacher längs der Zugseite.

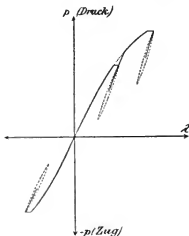


Fig. 12.

Die Lagen dieser Kurven gehen also durch fortgesetzte Drehung vom äußersten Zug

bis zum äußersten Druck ineinander über. Der Nullpunkt nimmt hierbei gar keine besondere Stellung ein, weder in bezug auf die Lage, noch, wie früher gezeigt, in bezug auf die Form der durch ihn hindurchgehenden Kurve.

Das Maß für die Richtung ist die Dehnungszahl a . Werte derselben für verschiedene Laststufen sind in den folgenden Tabellen enthalten. Die oberen Zeilen enthalten die auf den jedesmaligen Mittelpunkt bezogenen Werte der Durchschreitungs-

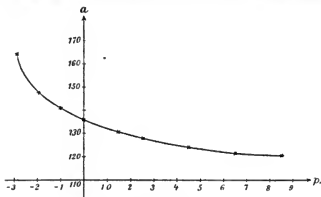


Fig. 13.

kurven. Dem Diagramm (Fig. 13) sind die Angaben der Tab. 5 zugrunde gelegt.

Tabelle 5.

$p - p_1$	$p_1 = -3$	$p_1 = -2$	$p_1 = -1$	$p_1 = 0$	$p_1 = 1,5$	$p_1 = 2,5$	$p_1 = 4,5$	$p_1 = 6,5$	$p_1 = 8,5$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	82	71	70	67	66	65	64	64	60
1,0	170	160	148	137	135	130	125	121	120
1,5	—	—	—	209	—	193	191	185	180
a	165	149	142	137	132	129	125	122	120

Die Werte von a für $p_1 = 0$, d. h. für die jungfräuliche Kurve sind nach etwas größeren Dehnungen (bei 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 t) berechnet. Berechnet man sie nach den Dehnungen bei den in den Tabellen angegebenen Lasten, so fallen sie zu klein (bez. 135 und 123) aus, was darauf schließen läßt, daß



der Stab bei der Bearbeitung etc. bereits etwas vorbelastet gewesen ist.

Faßt man die für die Durchschreitungskurven gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Durchschreitungskurven haben in erster Annäherung in der ganzen $p-\lambda$ -Ebene ein und dieselbe Gestalt, die identisch ist mit der Gestalt der jungfräulichen Kurve. Sie können dargestellt werden durch die Gleichung

$$\lambda = a(p - p_1) + c(p - p_1)^3.$$

$a_{(p_1)}$ ist nur von der Last p_1 , nicht von der Dehnung λ abhängig, während c eine Konstante des Materiales ist.

IX. Die Belastungs- und Entlastungskurven.

Aus der Gleichung der Durchschreitungskurven läßt sich nun in einfacher Weise eine Gleichung für die einfachen Belastungs- und Entlastungskurven ableiten. Legt man den Koordinatenanfang in den Mittelpunkt der Spirale, so lautet die Gleichung der Durchschreitungskurve

$$\lambda = ap + cp^3.$$

Eine Entlastungskurve (Fig. 14), die in p' ihren Anfang nimmt, endigt dann in $-p'$. Eine weitere Eigenschaft, die sich aus den Beobachtungen ergibt, ist die, daß die Entlastungskurve die Durchschreitungskurve an der Stelle p' berührt.

Ist daher die Gleichung der Entlastungskurve

$$f = f_{(p)},$$

so ist

$$f_{(p')} = \lambda_{(p')},$$

$$f_{(-p')} = \lambda_{(-p')} = -\lambda_{(p')},$$

$$\left(\frac{df}{dp}\right)_{-p'} = \left(\frac{d\lambda}{dp}\right)_{-p'}.$$

Setzt man

$$f_{(p)} = l(p - p') + m(p - p')^3 + n,$$

so sind die drei Konstanten durch die obigen Gleichungen bestimmt und zwar ergibt sich

$$f = a(p - p') + \frac{c}{4}(p - p')^3 + \lambda_{(p')},$$

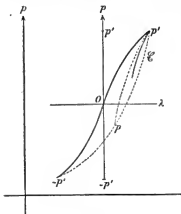


Fig. 14.

Tabelle 6.

 $p_1 = 5 \text{ kg Druck.}$

$p' = +40$				$p' = -3,75$				$p' = 3,5$			
p	beob.	ber.	Diff.	p	beob.	ber.	Diff.	p	beob.	ber.	Diff.
4	564	547	+14	3,5	462	470	-8	3,5	462	473	-11
3	408	421	-13	3	382	394	-12	3	392	410	-18
2	289	294	-5	2	248	248	0	2	279	283	-4
1	162	165	-3	1	108	108	0	1	148	158	-10
0	33	31	+2	0	-25	-27	-2	0	19	26	-7
-1	-109	-103	-6	-1	-158	-162	+4	-1	-113	-108	-5
-2	-251	-245	-6	-2	-288	-293	+5	-2	-257	-248	-9
-3	-402	-392	-10	-3	-425	-409	-14	-3	-403	-392	-11
-3,75	-522	-503	-19	-3,25	-522	-508	-14	-3,25	-444	-429	-15
$p' = -3,25$				$p' = 3,0$				$p' = -2,75$			
3	391	395	-4	3	391	398	-7	-2,5	326	301	+25
2	252	253	-1	2	266	272	-6	2	258	256	+2
1	118	115	+3	1	140	145	-5	1	120	121	-1
0	-20	-19	-1	0	15	16	-1	0	15	-10	+5
-1	-150	-145	-5	-1	-121	-126	+5	-1	-140	-145	+5
-2	-282	-275	-7	-2	-260	-252	-8	-2	-266	-261	-5
-3	-412	-402	-10	-3	-369	-358	-11	-2,75	-369	-360	-9
-3,25	-444	-433	-11	-2,75	-369	-358	-11	-2,75	-369	-360	-9
$p' = 2,5$				$p' = -2,25$				$p' = 2,0$			
2,5	326	325	+1	2	258	260	-2	3	258	257	+1
2	259	262	-3	1	196	126	0	1	139	131	+8
1	137	135	+2	0	-8	-3	0	0	6	4	+2
0	9	10	-1	-1	-132	-130	-2	-1	-127	-125	-2
-1	-127	-122	-5	-2	-262	-257	-5	-1,75	-252	-224	-28
-2	-261	-256	-5	-3	-392	-388	-4				
-2,25	-292	-291	-1	-2,25	-392	-388	-4				

Diese Gleichung enthält einen Widerspruch mit früheren Resultaten, denn a ist (Fig. 14) die Dehnungszahl von f in p' . a war abhängig von p_1 , wenn p_1 die Last des Mittelpunktes der Spirale ist. Die Kurve f kann aber zu beliebigen Spiralen gehören, je nachdem, ob man etwa in 1 oder in 2 umkehrt, und somit würden sich für dasselbe f verschiedene a ergeben.

Nun ist aber die Änderung von a mit p_1 , wenigstens innerhalb mäßiger Grenzen im Druckgebiet keine sehr beträchtliche, so daß man bei der Anwendung der für f angegebenen Interpolationsformel nur sehr unbedeutende Abweichungen erhält, derentwillen es nicht lohnen würde, noch ein Glied mit einer neuen Konstanten einzuführen. Es soll aber in den nächsten Abschnitten gezeigt werden, wie dieser Widerspruch beseitigt, und zugleich eine noch bessere Annäherung erreicht werden kann.

Für die Belastungskurve gilt aus Symmetriegründen dieselbe Gleichung wie für die Entlastungskurve, es ist nur p' mit $-p'$ zu vertauschen.

Die Tab. 6 p. 543 enthält die beobachteten und berechneten Werte einer Spirale, bezogen auf die Mittelpunkte auf der Achse $p_1 = 5$. Es wurde bei ihr von 9,0 entlastet bis 1,25, wieder belastet bis 8,5 etc.

X. Zweite Interpolationsformel.

Bei Beginn der Untersuchungen über die Durchschreitungskurven (p. 535) war darauf hingewiesen, daß die Sätze über diese Kurven zunächst in einer ersten Annäherung mitgeteilt werden sollten. Die Vernachlässigung bestand in allen Fällen darin, daß auf eine meist geringe Unsymmetrie des Materiales gegen Druck oder Zug bez. Belastung oder Entlastung keine Rücksicht genommen wurde.

Die Untersuchungen des VIII. Abschnittes über den Parameter a (p. 540ff.) haben nun aber gezeigt, daß das Material bei Belastung und Entlastung nicht symmetrisch ist, da der Parameter a mit der Last variiert. Diese Veränderlichkeit von a führte dann zu dem obigen Widerspruch, wodurch die aufgestellte Interpolationsformel streng genommen unhaltbar würde. Sie läßt sich aber so umändern, daß sie diese Unsymmetrie in sich aufnimmt und dann zeigt, in welcher Weise die früheren



Sätze geändert werden müssen, um besser die Tatsachen wiederzugeben.

Die Interpolationsformel

$$\lambda = a(p - p_1) + c(p - p_1)^3 + k$$

stellt zwar die jungfräuliche Kurve und die Durchschreitungskurven gut dar und ist deshalb zur ersten Orientierung in dem $p - \lambda$ -Diagramme geeignet, sofern man dieses einfach geometrisch betrachtet. Physikalische Bedeutung hat aber diese Formel, in der die Dehnung in einen in $(p - p_1)$ linearen und einen in $(p - p_1)$ kubischen Teil zerlegt ist, nicht. Es ist daher ganz erklärlich, daß man auf einen Widerspruch stößt, wenn man aus dieser Formel z. B. die Formel für die Entlastungs- und Belastungskurven ableitet, obwohl diese Kurven mit den Durchschreitungskurven in einem einfachen Zusammenhange stehen. Will man zu widerspruchsfreien Folgerungen gelangen, so muß man eine andere Zerlegung der Dehnung λ vornehmen, zu der man durch folgende Betrachtung geführt wird.

Es ist in der Formel

$$\lambda = a(p - p_1) + c(p - p_1)^3 + k$$

a die Dehnungszahl bei der Last p_1 . Eine unendlich kleine Durchschreitungskurve hat daher die Gleichung

$$d\lambda = a_{(p_1)} \cdot dp.$$

Da nun im Grenzfall $p = p_1$ die Entlastungs- und Belastungskurven mit der Durchschreitungskurve zusammenfallen, so repräsentiert die Gleichung $d\lambda = a_{(p_1)} \cdot dp$ eine rein elastische Dehnung. Reiht man also lauter Elemente $a_{(p_1)} \cdot dp$, $a_{(p_2)} \cdot dp$, $a_{(p_3)} \cdot dp$ usw. aneinander, d. h. bildet man

$$\int_{p_1}^p a_{(p)} \cdot dp,$$

so erhält man eine Kurve der rein elastischen Dehnung. Zur Abkürzung sei

$$\eta_{(p)} = \int_0^p a_{(p)} \cdot dp$$

gesetzt. Sobald man das Gesetz von a kennt, kann man q berechnen, bez. mit dem Planimeter in dem $a - p$ -Diagramm ausmessen.

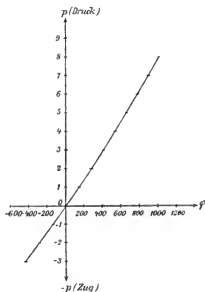


Fig. 15.

Da a nach den Beobachtungen nur abhängig ist von p_1 , nicht von λ , so gehen alle Kurven $q_{(p)}$ durch Parallelverschiebungen ineinander über.

Tabelle 7.

p	$q_{(p)}$
-3	-440
-2	-286
-1	-139
0	0
1	136
2	268
3	396
4	524
5	651
6	773
7	895
8	1016

Aus dem Diagramm auf p. 541 ergaben sich die Werte der Tabelle 7. Die Kurve unterscheidet sich nur sehr wenig von einer Geraden (vgl. Diagramm 15). Sie weist eine leichte Krümmung auf mit der Öffnung nach oben; mit zunehmendem p nimmt die Krümmung ab.

Über diese rein elastische Dehnung legt sich eine unelastische Dehnung, die wieder durch

$$cp^3$$

dargestellt sein möge, so daß man für die jungfräuliche Kurve

$$\begin{aligned}\lambda &= \int_0^p a \cdot dp + cp^3 \\ &= q_{(p)} + cp^3,\end{aligned}$$

und für die Durchschreitungskurven

$$\begin{aligned}\lambda_p &= \int_{p_1}^p a \cdot dp + c(p - p_1)^3 + k \\ &= q_{(p)} + c(p - p_1)^3 - q_{(p_1)} + k\end{aligned}$$

erhält.

Eine von einem beliebigen Punkte $p' \lambda'$ (Fig. 14, p. 542) ausgehende Entlastungs- oder Belastungskurve muß nun im Punkte $p' \lambda'$ die Richtung der Kurve der rein elastischen Dehnung haben und ferner in jedem beliebigen Punkte p die Richtung derjenigen Durchschreitungskurve, die auf der Linie $p' + p/2$ ihren Mittelpunkt hat. Diesen beiden Bedingungen genügt die Gleichung

$$f = \int_{p'}^p a \cdot dp + \frac{c}{4}(p - p')^3 + \lambda'.$$

Setzt man wie oben

$$q_{(p)} = \int_0^p a \cdot dp$$

und analog

$$q_{(p')} = \int_0^{p'} a \cdot dp,$$

so erhält man

$$f = q_{(p)} + \frac{c}{4}(p - p')^3 - q_{(p')} + \lambda'.$$

Ist irgend eine der zu der Entlastungskurve gehörigen Durchschreitungskurve gegeben, deren Gleichung

$$\lambda = q_{(p)} + c(p - p_1)^3 - q_{(p_1)} + \lambda_1$$

sein möge, so ist

$$\lambda' = q_{(p')} + c(p' - p_1)^3 - q_{(p_1)} + \lambda_1,$$

und mithin

$$f = q_{(p)} + \frac{c}{4}(p - p')^3 + c(p' - p_1)^3 - q_{(p_1)} + \lambda_1.$$

Kombiniert man diese Gleichung mit

$$\lambda = q_{(p)} + c(p - p_1)^3 - q_{(p_1)} + \lambda_1,$$

so erhält man

$$f = \lambda + c\left(\frac{1}{4}(p - p')^3 - (p - p_1)^3 + (p' - p_1)^3\right),$$

eine Formel, die für die Berechnung der Entlastungs- und Belastungskurven sehr bequem ist, da das Integral, welches ja die rein elastische Dehnung darstellte, herausfällt. In der früheren Interpolationsformel konnten die ersten beiden Glieder aus der Gleichung

$$f - \lambda = a(p - p') - a(p - p_1) + \frac{c}{4}(p - p')^3 - \frac{c}{4}(p - p_1)^3 + \text{Konst.}$$

nicht herausfallen, da sie einen Teil der unelastischen Dehnung mit aufnehmen.

Für die Konstante c ergibt sich der Ausdruck

$$c = \frac{f - \lambda}{\frac{1}{4}(p - p')^3 - (p - p_1)^3 + (p' - p_1)^3},$$

der kurz

$$c = \frac{A}{N}$$

geschrieben werden möge.

Die Tab. 8 enthält in den ersten beiden Kolonnen die Werte einer Entlastungskurve und der zugehörigen Durchschreitungskurve. Aus den für c berechneten Werten ist

$$c = 0,624,$$

so bestimmt, daß für f die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird.

Tabelle 8.

p	Entlast.- Kurven	Durchschr.- Kurven	Diff. = A	N	c
9	564	564	0	0	
8	408	391	17	37	[0,46]
7	289	258	31	54	0,574
6	162	127	35	56	0,626
5	33	0	33	48	0,687
4	-109	-130	21	34	0,618
3	-251	-263	12	18	0,667
2	-402	-409	7	5	[1,4]
1	-564	-564	0	0	

Die Tab. 9 enthält die nach der Gleichung

$$f = \lambda + 0,624 \left(\frac{1}{4}(p - \lambda)^3 - (p - 5)^3 + (p' - 5)^3 \right)$$

berechneten und die beobachteten Werte von f für $p' = 9$ und $p' = 8$.

Tabelle 9.

p	$f(9)$		Diff.	$f(8)$		Diff.
	beob.	ber.		beob.	ber.	
9	564	564	0			
8	408	414	-6	391	391	0
7	289	392	-3	266	269	-3
6	162	162	0	140	142	-2
5	38	30	+3	15	13	+2
4	-109	-111	+2	-121	-122	+1
3	-251	-252	+1	-260	-261	+1
2	-402	-405	+3	-409	-409	0
1	-564	-564	0			

Die Übereinstimmung ist jedenfalls eine bedeutend bessere als in Tab. 6 auf p. 543, wenn sich auch eine gewisse Gesetzmäßigkeit in den Abweichungen nicht verkennen läßt. Man muß aber auch beachten, daß die unelastische Dehnung nur mit Hilfe einer Konstanten dargestellt ist.

Die sogenannte *bleibende Dehnung* ergibt sich als Spezialfall aus der Gleichung

$$f - \lambda = c \left(\frac{1}{4} (p - p')^3 - (p - p_1)^3 + (p' - p_1)^3 \right)$$

für

$$p_1 = 0 \text{ (jungfräuliche Kurve)}$$

und

$$p = 0.$$

Sie ist

$$f - \lambda = c \left(-\frac{1}{4} p'^3 + p'^3 \right),$$

$$f - \lambda = \frac{3}{4} c p'^3.$$

Die Gleichung gilt natürlich nur so lange, wie bei der Last p' noch keine elastische Nachwirkung eintritt, anderenfalls ist diese mit in Rechnung zu ziehen, worauf im zweiten Teil der Arbeit eingegangen werden soll.

Die hier vorgenommene Zerlegung in elastische und unelastische Dehnung ist jedenfalls eine andere, wie die von Fischer¹⁾ eingeführte, bei der von dem λ der jungfräulichen

1) E. Fischer, *Experim. Untersuchungen*, Civiling. 1884. p. 391.

Kurve jedesmal die bleibende Dehnung abgezogen wird, während hier $\frac{1}{3}$ der bleibenden Dehnung in Abzug kommt.

Für die früher mitgeteilten Sätze ergibt sich folgendes:

Wäre die Kurve der reinen Dehnung eine Gerade, so blieben die Sätze ungeändert. Infolge der leichten Krümmung dieser Kurve folgt nun aber, daß *der untere Teil der Durchschreitungskurven nicht genau kongruent dem oberen, sondern ein wenig stärker gekrümmt ist* (eine Tatsache, auf die in p. 536 hingewiesen wurde). Dieser Unterschied in der Krümmung verliert sich um so mehr, je weiter man sich in das Druckgebiet begibt. Er ist im Zuggebiet am stärksten. Dieser Krümmungsunterschied überträgt sich auch auf die Belastungs- und Entlastungskurven, derart, daß die Belastungskurven schwächer gekrümmt sind, als die Entlastungskurven. Am deutlichsten tritt dies bei großen, möglichst weit in das Zuggebiet hineinreichenden Entlastungs- und Belastungskurven, also beim Zug-Druckversuch hervor.

XI. Der Flächeninhalt der Hysteresisschleife.

Zum Schluß möge noch der Flächeninhalt der von einer Belastungs- und Entlastungskurve eingeschlossenen Hysteresisschleife (Fig. 14, p. 542) aus der Formel

$$f = a(p - p') + \frac{c}{4}(p - p')^3 + \lambda_{(p')}$$

berechnet und mit den planimetrierten Werten verglichen werden.

Die Fläche ist

$$F = \int_{+p'}^{-p'} f_{(+p')} dp + \int_{-p'}^{+p'} f_{(-p')} dp,$$

$$F = -2cp'^4.$$

Entlastet man nur bis $-p + \delta$, wie dies bei dem der Tabelle zugrunde liegenden Versuch geschehen ist, so ist

$$F = \int_{+p'}^{-p'+\delta} f_{(p')} dp + \int_{-p'+\delta}^{+p'} f_{(-p'+\delta)} dp,$$

$$F = -c(p' - \delta)^4 - cp'^4.$$

In der Tab. 10 sind die so berechneten Werte mit den planimetrierten Werten des Versuches zusammengestellt.

Tabelle 10.

Lastintervall	Planimetriert	Berechnet	Differenz
9,5—0,75	5,00	5,06	—0,06
9,0—1,25	2,95	3,10	—0,15
8,5—1,75	1,55	1,79	—0,24
8,0—2,25	0,945	0,950	—0,005
7,5—2,75	0,424	0,444	—0,020

Daß die planimetrierten Werte alle kleiner sind, als die berechneten, rührt hauptsächlich daher, daß in dem Diagramm die beobachteten Punkte einfach durch gerade Linien verbunden wurden.

Mit einer geringen Vernachlässigung kann man der Gleichung

$$f = c(p' - \delta)^4 - c p'^4,$$

die bequemere Form

$$f = -2c \left(p' - \frac{\delta}{2} \right)^4$$

geben. Die Fläche nimmt also mit der vierten Potenz des Lastintervalles und damit auch ungefähr mit der vierten Potenz der Dehnung ab. Es wäre nun aber verfrüht, von hieraus Schlüsse auf die Dämpfung von freien Schwingungen zu machen, da bei diesen noch wesentlich die innere Reibung in Betracht kommt.

Hiermit sind die Betrachtungen über das elastische Verhalten des Gußeisens nach einer Richtung hin erschöpft. Man kann die Dehnung des Stabes bei einer bestimmten Last und nach bestimmten Belastungen und Entlastungen mit einiger Genauigkeit berechnen, indem man für die jungfräuliche Kurve und die Durchschreitungskurven die Formel

$$\lambda = a(p - p_1) + c(p - p_1)^3 \quad \text{bez.} \quad \lambda = \int_{p_1}^p a \cdot dp + c(p - p_1)^3 + C$$

und für die Belastungs- und Entlastungskurven die Formel

$$f = a(p - p') + \frac{c}{4}(p - p')^3 + \lambda_{(p')}$$

bez.

$$f = \int_{p'}^p a \cdot dp + \frac{c}{4} (p - p')^3 + C$$

benutzt.

Aber die angegebenen Formeln unterliegen einer starken Einschränkung, nämlich der, daß sie nur bis zu den Belastungen hin gelten, bei denen die elastische Nachwirkung sich fühlbar macht, d. h. bei dem vorliegenden Material bis zu einer Belastung von etwa 4,0 t. Welche Erscheinungen nun auftreten, wenn man diese Grenze überschreitet, möge in den nächsten Abschnitten dargestellt werden.

Zweiter Teil.

Die elastische Nachwirkung.

I. Verzerrung der Spirale durch die elastische Nachwirkung.

Macht man das Experiment mit der spiralförmigen Belastungsfolge, so beobachtet man, daß die Durchschreitungskurve (Fig. 16) an dem ersten Umkehrpunkte *A* und zuweilen noch dem zweiten oberen Umkehrpunkte *A'* nicht unbedeutend vorbeigeht. Die Entfernung *AD* wird aber um so geringer, je länger man die Last *p* vorher hatte wirken lassen, je weiter

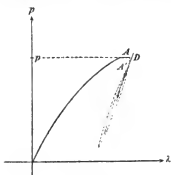


Fig. 16.

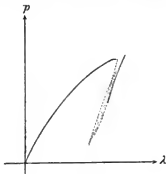


Fig. 17.

also der Punkt *A* nach rechts liegt. Hatte man *p* nur ganz kurze Zeit wirken lassen, so wird die Spirale ganz verzerrt (Fig. 17), derart, daß die zweite Entlastungskurve ganz aus der ersten Windung herausfällt, die dritte Entlastungskurve aus der zweiten Windung etc., bis schließlich nach einer Anzahl

von Windungen die Spirale die regelmäßige Gestalt erhält. Natürlich geht dann die Durchschreitungskurve weit an den ersten Umkehrpunkten vorbei.

Ein Bild von der Größe dieser Abweichungen kann man sich aus Tab. 11 machen. Auf den oberen beiden Lasten wurde jedesmal eine Minute gewartet, dann wieder abgelesen und darauf die Schleife genommen.

Tabelle 11.

$p - s,5$	Umkehrpunkte	Durchschr.-Kurve	Diff.	$p - s,5$	Umkehrpunkte	Durchschr.-Kurve	Diff.
1,5	47			3,0	128		
—	155	174	- 19	—	296	358	- 62
1,25	137			2,75	289		
—	137	142	- 5	—	296	318	- 22
1,0	112	112	0	2,5	280	285	- 5
0,75	83	82	1			etc.	
0,5	53	53	0				
0,25	26	26	0	0,25	26	26	0
0	0	0		0	0	0	

Läßt man die erste Last sehr lange liegen, so verringern sich diese Differenzen zwar erheblich, werden aber niemals gleich Null, selbst dann nicht, wenn man die Last so lange hatte liegen lassen, daß selbst in einem großen Zeitintervall kein Fließen des Stabes mehr wahrnehmbar war. Es hängt dies mit der Labilität des Fließvorganges zusammen, über die einiges gesagt werden möge.

II. Zustand von geringer Stabilität.

Es war bereits anfangs hervorgehoben, daß die Dehnungskurve nach einer Ruhepause (1 1') ziemlich steil ansteigt. Es tritt also während dieser Ruhepause eine Versteifung des Materials ein. Man könnte nun versuchen, ein Maß für die Versteifung zu gewinnen in dem Winkel (Fig. 18), unter welchem der Stab in jedem Punkte der Strecke (1 1'') ansteigen oder absteigen würde. Nimmt man nun aber eine kleine Entlastung vor, und geht man sofort auf die Last p

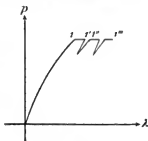


Fig. 18.

zurück, so müßte hierauf nach der bisherigen Theorie der elastischen Nachwirkung λ um ein Geringes kleiner sein, als wenn die Entlastung nicht vorgenommen wäre. In Wirklichkeit zeigt sich aber eine beträchtliche Vergrößerung der Dehnung, die auch dann eintritt, wenn der Stab schon in $1'$ merklich zur Ruhe gekommen war. Hinter $1''$ fließt außerdem der Stab

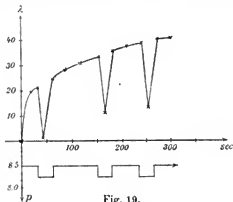


Fig. 19.

von neuem weiter, wie aus dem Diagramm (Fig. 19) ersichtlich ist. In demselben ist oben λ als Funktion der Zeit, unten p als Funktion der Zeit aufgetragen.

Ähnliche Wirkung wie Entlasten haben auch Erschütterungen oder Temperaturschwankungen, Erscheinungen, die in fast allen Arbeiten über elastische Nachwirkung erwähnt und von Föppl¹⁾, Le Chatellier²⁾, Coker³⁾ u. a. untersucht worden sind.

Die innere Reibung nimmt offenbar mit abnehmender Geschwindigkeit sehr stark zu, so daß der Stab sich bereits nach kurzer Zeit in einem Zustand von geringer Stabilität befinden kann, aus dem er durch eine geringe Erschütterung oder Temperaturschwankung wieder herausgeworfen wird. *Ein stabiler Ruhezustand würde erst erreicht sein, wenn durch eine geringe Lastverringern keine weitere Dehnung mehr eintritt.*

In dem Diagramm ist dieser Zustand bei der dritten Entlastung fast eingetreten.

1) A. Föppl, Münch. Mitt. 1902. Heft 28. p. 1.

2) Le Chatellier, Baumaterialienkunde 1901. p. 157.

3) E. G. Coker, Engineering 1902. p. 549.

Man könnte so untersuchen, wie weit der Stab bei verschiedenen Laststufen fließen muß, um den stabilen Zustand zu erreichen. Es möge jedoch hier nicht weiter darauf eingegangen, sondern ein anderes Kriterium dafür aufgestellt werden, wann die elastische Nachwirkung ihr Ende erreicht haben muß, ein Kriterium, welches mit den Eigenschaften der Durchschreitungskurven zusammenhängt.

III. Stabile Ruhepunkte.

Es ist im Laufe der Abhandlung wiederholt über die eigentümliche Übereinstimmung der jungfräulichen Kurve und der Durchschreitungskurven gesprochen worden. Es fragt sich hier, in welchem Zusammenhange die elastische Nachwirkung von einem Punkte der jungfräulichen Kurve aus zu derjenigen von einem Punkte einer Durchschreitungskurve aus steht, insbesondere, welche Stellung der Mittelpunkt der Durchschreitungskurve in dieser Hinsicht einnimmt.

Es zeigt sich, daß *im Mittelpunkte der Durchschreitungskurven keine elastischen Nachwirkungen stattfinden*. Ein Stab blieb im Mittelpunkte einer Spirale zwischen den Lasten 12,0 und 6,0 unter einer Last von 9,0 t. fast 14 Tage lang stehen, ohne die geringsten elastischen Änderungen zu zeigen, während unter gewöhnlichen Umständen bei dieser Last erhebliche Nachwirkungen auftreten, die auch nach langer Zeit noch sehr gut wahrgenommen werden können, besonders wenn der Stab etwas erschüttert oder Temperaturschwankungen ausgesetzt wird.

Dieses Resultat scheint beim Gebrauch von Instrumenten (Drehwagen etc.), bei denen die elastische Nachwirkung störend auftritt, einige Beachtung zu verdienen. Dadurch, daß man ein solches Instrument erst ein Dutzend mal um die neue Ruhelage pendeln läßt und zwar mit einer nicht zu kleinen Amplitude, erhält man zwar einen etwas größeren Ausschlag, als beim schnellen Einspielen, aber der Ausschlag bleibt dafür konstant. Bei einer Eichung eines Instrumentes auf ein derartiges Einspielen muß allerdings zu jedem Ausschlag auch die Größe der ersten Amplitude angegeben werden.

IV. Größe der Nachdehnung.

Daraus, daß der Mittelpunkt einer Durchschreitungskurve ein stabiler Ruhepunkt ist, folgt, daß *der Stab unter der Last p*

Tabelle 12.

0—4,0		6,0—10,0		5,5—1,5	
λ	sec	λ	sec	λ	sec
0	0	0	0	0	0
1	30	2	30	-2	30
2,5	60	3	60	-5	82
3	90	3	90	-5	443
3	120	3	120	-6	3800
4	180	3	150		
5	210	5	180		
5	240	6	210		
5	270	6	270		
5,5	300	6	1700		
5,5	330				
6	390				
6	450				
6,5	1485				

wurde vom Mittelpunkte einer Durchschreitungskurve aus bei 6,0 t bis 10,0 t belastet, bei der dritten Kolumne wurde von dem Mittelpunkte bei 5,5 t bis 1,5 t entlastet. Für alle drei Versuche ist also das Lastintervall 4,0 t. Die zugehörigen Spiralen waren zwischen den Grenzen 12,0 bis 0,2 und 11,5 bis 0,5 genommen, so daß die äußersten Umkehrpunkte, die ja noch von den Nachwirkungen der Maximallasten beeinflußt werden, weit genug von den in Betracht kommenden Punkten entfernt sind.

Der Verlauf der Nachwirkung differiert allerdings in allen drei Fällen, was wohl hauptsächlich auf Erschütterungen beim Einspielen der Wage zurückzuführen ist, die sich besonders beim Entlasten nicht vermeiden lassen. Jedenfalls ist die Größe der nach einer langen Zeit durchflossenen Strecke merklich dieselbe.

Es darf vielleicht noch hervorgehoben werden, daß unterhalb einer Belastung von etwa 1,5 t keine merklichen elastischen Nachwirkungen auftreten. Solche treten daher auch nicht auf, wenn man sich auf einer Durchschreitungskurve mit beliebig hoch gelegennem Mittelpunkte nicht weiter als etwa um 1,5 t von diesem entfernt.

VI. Größe der Nachdehnung (Fortsetzung).

Infolge dieser Übereinstimmung läßt sich eine obere Grenze für die Größe der Nachdehnung bei beliebigen Laststufen folgendermaßen bestimmen. Man läßt zunächst p_1 (Fig. 20) einige Zeit lang wirken, bis der Stab keine starken Formänderungen mehr erfährt. Dann entlastet man um etwa 3,0 t, nimmt zwischen $p_1 - 3,0$ und p_1 eine Spirale und belastet wieder von M bis D . Zeigt sich in D keine merkliche Nachdehnung, so ist ($1' D$) die obere Grenze für die Nachdehnung des Stabes unter der Last p_1 von der jungfräulichen Kurve aus. Anderenfalls hat man entweder die Last p_1 anfangs nicht lange genug liegen lassen, oder die Spirale zu klein genommen, so daß man es gar nicht mit einer regulären Durchschreitungskurve zu tun hat (vgl. p. 552).

Ob ($1' D$) nicht nur die obere Grenze für die Nachdehnung, sondern gleich der Nachdehnung selbst ist, läßt sich nicht entscheiden, da es sehr wohl denkbar ist, daß durch das wiederholte Belasten und Entlasten in dem Stabe Umlagerungen erzeugt werden, die bei ruhender Last p_1 auch in unendlich langer Zeit nicht eingetreten wären.

Bei der Ausführung des Experimentes empfiehlt es sich, ehe man die Spirale zwischen p_1 und $p_1 - 3,0$ nimmt, erst einmal, bei sehr hohen Lasten (etwa von 9,0 t aufwärts) auch zweimal, bis $p_1 - 3,0$ zu entlasten und wieder bis p_1 zu belasten. Man geht dann ziemlich sicher, eine reguläre Durchschreitungskurve zu erhalten, auch wenn man p_1 nicht so sehr lange hat liegen lassen.

Tabelle 13.

Last p_1	2,5	4,0	6,0	8,0	10,0
Jungfrl. Kurve	360	607	977	1461	2387
Punkte $1''$	—	—	985	1502	2556
Zwischenpunkte	—	616	995	1522	{2581 2615
Punkte D	369	625	1003	1541	2647
$\Delta \lambda = (1' D)$	9	18	26	80	260

In dieser Weise wurde der der Tab. 13 zugrunde liegende Versuch angestellt. Die erste Zeile enthält die zu p_1 ge-

hören Werte der jungfräulichen Kurve, die zweite Zeile enthält die Werte der Punkte 1', die dritte die Dehnung nach der Entlastung bis $p_1 - 3,0$ (bei 10,0 sind zwei solche Werte) und die vierte Werte der Punkte D. Es folgen dann die Differenzen zwischen der ersten und vierten Zeile, die gleich den Strecken (1' D) sind.

In dem Diagramm (Fig. 21) sind diese Differenzen als Ordinaten zu den zugehörigen p_1 als Abszissen aufgetragen.

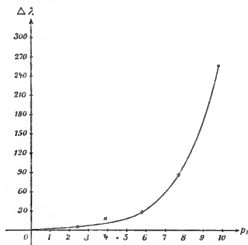


Fig. 21.

Wollte man für das Material eine Fließgrenze¹⁾ einführen, so könnte man sie etwa bei 7,0 t annehmen.

Das Resultat der Untersuchung über die elastische Nachwirkung ist kurz bislang folgendes: *Neben der jungfräulichen Kurve liegt ein Streifen, in welchem sich keine stabilen Ruhepunkte befinden. Ein ebensolcher Streifen liegt neben jeder Durchschreitungskurve. Durch geeignete Wahl einer bestimmten Durchschreitungskurve kann man es daher einerseits so einrichten, daß ein beliebiger Punkt der $p-\lambda$ -Ebene in ein solches labiles Gebiet*

1) Nach einem Vorschlage von Bauschinger kann man die Fließgrenze bei einer Last annehmen, bei der im ersten Augenblick die Skala so schnell durch das Fernrohr läuft, daß sie nicht mehr abgelesen werden kann.

fällt; andererseits kann man ihn auch zu einem stabilen Ruhepunkt machen.

Durch diese Streifen ist, wie das Experiment zeigt, zugleich die Größe der Nachdehnung von beliebigen Punkten einer Entlastungs- oder Belastungskurve aus bestimmt, vorausgesetzt wieder, daß diese Kurven in einem stabilen Ruhepunkte beginnen, also im Sinne des ersten Teiles der Arbeit reguläre Entlastungs- oder Belastungskurven sind. Denn man braucht nur durch Anfang und Ende der Kurve die Durchschreitungskurve zu legen, für die man die Breite des labilen Streifens ja kennt. *Entlastet man also auf einer regulären Entlastungskurve von p' bis $p' - b$, so ist die obere Grenze für die Nachdehnung dieselbe wie für die Nachdehnung, die sich ergibt, wenn man auf einer Durchschreitungskurve vom Mittelpunkte aus um $p' - b/2$ fortgeschritten ist.*

Der Tab. 14 liegt folgendes Experiment zugrunde. An einem jungfräulichen Stabe wurde zwischen 11,0 und 8,0 eine Spirale genommen, um so einen stabilen Ruhepunkt bei $p' = 9,5$ zu erhalten. Von hier aus wurde dann entlastet und bei $b = 5,5, 4,0, 2,0$ und $0,5$ die Größe der Nachdehnung bestimmt. Die in Klammern beigefügten Zahlen sind unter Berücksichtigung des oben angegebenen Satzes dem Diagramm auf p. 559 entnommen.

Tabelle 14.

$-(p' - b)$	$- 4,0$	$- 5,5$	$- 7,5$	$- 9,0$
Punkte 1	3223	2993	2653	2353
„ 1'	3221	2987,5	2643	2336
Δl	2	5,5	10	17
(Δl)	(2,2)	(6,1)	(10)	(15)

Will man auch den zeitlichen Verlauf der Nachwirkung untersuchen, so muß man andere Methoden anwenden. Mit der Festigkeitsmaschine kommt man hier zu keinem brauchbaren Resultat. Solange man unterhalb der Fließgrenze bleibt, sind ja aber die Nachdehnungen so klein, daß man durchaus noch innerhalb der Fehlergrenze bleibt, wenn man für langsame Belastungen statt der wirklich durchflossenen Strecke

die oben besprochene Entfernung bis zum stabilen Ruhepunkte in Rechnung setzt. Das Resultat der Arbeit darf deshalb vielleicht folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Zusammenfassung.

Unterwirft man Gußeisen hintereinander mäßigen Zug- und Druckbelastungen, so kann man die hierdurch hervorgerufenen Deformationen zwischen zwei Punkten, in denen die Richtung der Laständerung umkehrt (Umkehrpunkten), nach der Formel

$$f = \int_{p'}^p a \cdot dp + \frac{c}{4} (p - p')^3 + \text{Konst.}$$

mit ziemlicher Annäherung berechnen. In dieser Formel ist die Dehnung in eine rein elastische Dehnung $\int_{p'}^p a \cdot dp$ und eine unelastische $c/4 \cdot (p - p')^3$ zerlegt. a ist dabei nur eine Funktion der Last p (vgl. p. 541, Diagramm 13), während c nahezu konstant ist.

Ordnet man durch geeignetes Belasten und Entlasten mit immer kleiner werdenden Lastintervallen die Kurve zu einer Art Spirale an, und belastet man vom Mittelpunkte derselben aus, so erhält man die „Durchschreitungskurven“ (p. 535), die annähernd durch die Umkehrpunkte hindurchgehen und durch die Formel

$$\lambda = \int_{p_1}^p a \cdot dp + c(p - p_1)^3 + \text{Konst.}$$

dargestellt werden können, wo a und c dieselbe Bedeutung haben wie oben.

Die jungfräuliche Kurve zeigt ungefähr dasselbe Verhalten, wie die Durchschreitungskurve.

Für $p_1 = 0$ geht daher die Formel in die Formel für die jungfräuliche Kurve über:

$$\lambda = \int_0^p a \cdot dp + cp^3.$$

Mit guter Annäherung kann man statt dieser drei Formeln auch die Formeln

$$f = a(p - p') + \frac{c}{4}(p - p')^3 + \text{Konst.},$$

$$\lambda = a(p - p_1) + c(p - p_1)^3 + \text{Konst.}$$

und

$$\lambda = a \cdot p + c p^3$$

benutzen.

Zu dieser nach den angegebenen Formeln zu berechnenden Dehnung gesellt sich noch eine elastische Nachdehnung, deren Größe in entsprechenden Punkten der jungfräulichen Kurve, der Durchschreitungskurven und der Belastungs- und Entlastungskurven ziemlich dieselbe ist (p. 558 u. 560).

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Prandtl meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und die lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Anfertigung derselben fortgesetzt hat zuteil werden lassen.

(Eingegangen 5. Mai 1906.)

**5. Photometrische und spektralphotometrische
Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem
Dampfdruck;**

von R. Küch und T. Retschinsky.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma W. C. Heraeus.)

(Hierzu Taf. IV, Figg. 1—5.)

Einleitung.

In den folgenden Zeilen soll über einige photometrische und spektralphotometrische Messungen berichtet werden, welche am Quecksilberlichtbogen in Quarzglasgefäßen vorgenommen wurden.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des Quarzglases ermöglichen es, den Quecksilberlichtbogen unter Bedingungen zu erzeugen und zu untersuchen, die früher nicht erreichbar waren. Während man z. B. bei Quecksilberlampen aus gewöhnlichem Glas keinen wesentlich höheren Spannungsabfall als etwa 1 Volt auf 1 cm Lichtbogenlänge verwenden konnte, vermochten wir in Lampen aus Quarzglas diesen Spannungsabfall auf 30 Volt und mehr zu steigern. Dementsprechend weichen die Temperatur- und Druckverhältnisse in unseren Lampen außerordentlich von denjenigen ab, welche bei früheren Untersuchungen in Betracht kamen.¹⁾

Ehe wir deshalb die Resultate der photometrischen Messungen mitteilen, möge eine Beschreibung der benutzten Lampe und ihrer Eigenschaften hier folgen.

Taf. IV, Fig. 1 zeigt den Lampenkörper in etwa $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe. Man unterscheidet das Leuchtrohr *L*, das Anodengefäß *A*, das Kathodengefäß *K*. Die Stromzuführung geschieht

1) Literatur über Quecksilberlichtbogen: J. Stark, „Die Elektrizität in Gasen“ in Handbuch d. Physik von A. Winkelmann, 2. Aufl. 4. 2. Hälfte p. 527.

durch die in schräger Richtung am linken und rechten Ende aufwärts führenden Rohransätze hindurch. In diese Rohransätze ist am unteren Ende von innen nach außen und am oberen Ende von außen nach innen je ein Konus aus Nickelstahl eingeschliffen. Der obere Konus ist durch eine geringe Menge Quecksilber gedichtet, welche von einer aufgeschmolzenen Schicht Chattertonkitt überdeckt ist. Von dem unteren Konus führt je ein Eisendraht in das Quecksilber des positiven und negativen Poles der Lampe. Der obere Konus dient dazu, das Vakuum der Lampe gegen die Atmosphäre abzuschließen, der untere hat den Zweck, dem bei hoher Belastung der Lampe im Innern entstehenden Überdruck standzuhalten.

Wie man sieht, haben Anoden- und Kathodengefäß voneinander abweichende Form und Größe erhalten. Das Größenverhältnis beider zueinander entspricht etwa dem Verhältnis der an beiden Polen entwickelten Wärme. Dadurch ist erreicht, daß die Wärmeabgabe nach außen etwa im Verhältnis der entwickelten Wärme steht, und daß an der Anode nicht wesentlich größere Verdampfung stattfindet als an der Kathode. Dies ist insofern wichtig, als dadurch die Möglichkeit dauernden Betriebes gegeben ist.¹⁾

Genau läßt sich das richtige Größenverhältnis natürlich niemals herstellen, und es wurde deshalb noch eine weitere Einrichtung getroffen, welche automatisch den Ausgleich zwischen entwickelter und nach außen abgegebener Wärme besorgt. Diese Einrichtung besteht in dem verengten Fortsatz des Kathodengefäßes *K* nach dem Leuchtrohr *L* hin. *K* ist bis in die Verengung hinein mit Quecksilber gefüllt. Die an der kleinen, in dem verengten Teil des Gefäßes gelegenen, Quecksilberoberfläche entwickelte Wärme wird durch die Mischung des heißen Quecksilbers mit dem kälteren des eigentlichen Gefäßes, welche die Aufrührung durch das Kathoden-

1) Die verschiedene Dimensionierung des positiven und des negativen Polgefäßes zum Zwecke der Konstanthaltung der Quecksilbermengen an beiden Polen findet sich bereits angewandt bei den älteren Quecksilberlampen aus Quarzglas, welche die Firma W. C. Heraeus herstellte. Vgl. z. B. „Die Umschau“ p. 295. Frankfurt a/M. 1904. Neuerdings nahm Bastian ein englisches Patent auf diese Einrichtung (engl. Patent Nr. 28147. 1904).

hüschel bewirkt, um so schneller und vollständiger abgeführt, je weiter der verengte Teil des Gefäßes ist, und je näher die Oberfläche dem weiten Teile des Gefäßes liegt. Wenn also in einem gegebenen Moment aus irgend einem Grunde die Wärmeabgabe nach außen zu groß werden sollte, so würde Steigen des Quecksilberniveaus in dem engen Fortsatz und damit geringere Wärmeabgabe eintreten. Durch genügend geringen Querschnitt des verengten Ansatzes und genügend große Dimensionen des eigentlichen Polgefäßes kann es erreicht werden, daß die Lampe beliebig lange Zeit brennt.

Die elektrische Charakteristik der Lampe ist in erster Linie abhängig von der aus den Elektroden entwickelten Dampfmenge. Diese ist bei sonst gleichen Verhältnissen abhängig von größerer oder geringerer Kühlung der Elektroden. Je besser die Elektroden gekühlt werden, um so größer ist die Stromstärke der Lampe. Um deshalb kleinere Modelle zur Aufnahme größerer Energiemengen fähig zu machen, haben wir die Elektrodengefäße mit metallischen Kühlkörpern umgeben.

Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt und wird dadurch gezündet, daß man die Anodenseite so weit hebt, daß ein zusammenhängender Quecksilberfaden zur Kathode läuft. Lampen in der Größe der abgebildeten können nun bei einer Elektrodenspannung von ca. 25 Volt bis ca. 400 Volt gebrannt werden, wenn dafür Sorge getragen wird, daß die Gefäßwandungen genügend stark sind, um einem Druck von ca. 4 Atm. Widerstand zu leisten. In der Regel belasten wir die Lampe nur bis 200 Volt.

An einer Stromquelle von 220 Volt Spannung (Straßenstrom der Zentrale) und unter Vorschaltung eines regulierbaren Widerstandes von ca. 50 Ohm wurden die meisten der Messungen gemacht; für einzelne Messungen verwandten wir eine Stromquelle von 330 Volt und eine solche von 500 Volt Spannung (Maschinenstrom). Endlich bedienten wir uns noch eines Akkumulatorenstromes von 110—120 Volt Spannung. Durch Variierung des Vorschaltwiderstandes konnte die Lampe in den obengenannten Grenzen bei jeder beliebigen Spannung dauernd gebrannt werden.

Nachdem die Lampe gezündet ist, sowie nach jeder Ände-

rung des Vorschaltwiderstandes, dauert es natürlich einige Zeit, bis an den Elektroden konstante Wärmeverhältnisse und damit konstante Werte für Stromstärke und Spannung der Lampe, eingetreten sind; die Lampe braucht einige Zeit um „einzubrennen“.

Bei niedriger Belastung der Lampe erfüllt der Lichtbogen den ganzen Rohrquerschnitt. Mit zunehmender Belastung schnürt sich der Bogen mehr und mehr ein und bildet einen Faden von schließlich ca. 5 mm Dicke. Taf. IV, Fig. 2 und 3 geben ein Bild des Lichtbogens bei niedriger und bei hoher Belastung.

Charakteristik der Lampe.

Die mittlere der in der folgenden Figur gezeichneten Kurven zeigt die Charakteristik der oben beschriebenen Lampe.

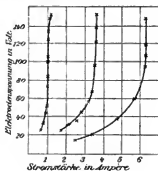


Fig. 1.

Die links stehende gibt die Charakteristik einer Lampe mit kleineren, die rechts stehende diejenige einer Lampe mit größeren Polgefäßen.

Dampfdruck.

Aus der folgenden Tabelle sind die Werte für den bei den verschiedenen Belastungen herrschenden Dampfdruck zu entnehmen. Der Druck wurde mittels eines am Anodengefäß angeschmolzenen 2 m langen Steigrohres gemessen.

Tabelle I.

Volt	Ampère	Druck in cm Hg
36	2,78	0,2
40	3,15	0,6
60	4,10	3,8
67	4,20	9,0
87	4,30	14,0
96	4,50	19,1
114	4,50	29,5
122	4,60	35,10
132	4,50	42,6
140	4,80	47,7
154	4,80	58,7
163	4,80	67,0
174	4,80	76,5
181	4,75	82,7
188	4,80	89,0
196	4,80	96,5
202	4,80	100,5
150	5,05	60,8
178	4,75	82,0
201	4,60	104,0
220	4,45	121,0
237	4,50	138,0
249	4,40	150,0

Temperatur des Dampfraumes.

Das Leuchtrohr der Lampe ist bei einer Belastung mit 600—700 Watt, bei der der Dampfdruck nur etwa 800 mm beträgt, bereits dunkelrotglühend. Daraus geht hervor, daß wir in dem Dampfraum der Lampe es mit ungesättigtem Dampf zu tun haben, da die mittlere Temperatur des Dampfraumes natürlich noch höher anzusetzen ist als diejenige der Wandungen.

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß wir bei der neuen Lampe wesentlich andere Bedingungen vor uns haben, als sie bei früheren Untersuchungen über den Quecksilberlichtbogen vorhanden waren, nämlich einen Druck bis zu mehreren Atmosphären und sehr hohe mittlere Temperatur des Lichtbogens.

Tabelle II (Fortsetzung).

Volt	Ampère	Watt	H.-K.	Ökonomie Watt/H.-K.
48	4,31	207	222	0,934
63	4,68	295	444	0,664
78	4,84	358	676	0,528
114	4,82	549	1900	0,288
145	4,78	694	2980	0,233
179	4,68	840	4250	0,197
206	4,60	946	5140	0,184
221	4,50	992	5540	0,179
233	4,50	1050	6080	0,173
251	4,45	1115	6460	0,178

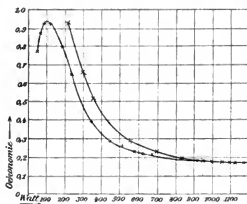


Fig. 2.

Wir sehen, daß zunächst mit steigender Belastung der Lampe der spezifische Wattverbrauch größer, die Ökonomie „schlechter“ wird. Dies stimmt vollkommen mit allen bisherigen Beobachtungen an niedrig belasteten Quecksilberlampen überein.¹⁾ Etwa bei einer Belastung von 100 Watt erreicht der spezifische Wattverbrauch ein Maximum; darauf fällt die Kurve steil ab, um dann später abzuflachen ohne die fallende Tendenz bei den niedrigsten erreichten Werten zu verlieren.

1) M. v. Recklinghausen, Elektrotechn. Zeitschr. 51. p. 1102. 1904.

Es ist zunächst bemerkenswert, daß wir hier die höchste Lichtausbeute erlangt haben, die bisher überhaupt erzielt worden ist. Wir haben selbst nur in der Richtung der maximalen Lichtausstrahlung gemessen. Nach einer Messung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt steht die maximale Lichtausstrahlung der Lampe zur mittleren räumlichen im Verhältnis 27:24. Wir haben deshalb bei 3,85 Amp. und 304 Volt für die mittlere räumliche Lichtstärke eine Ökonomie von 0,185 Watt für 1 Hefnerkerze erreicht, ein Wert, der für größere Modelle mit größerer Energiemenge sich noch wesentlich erniedrigen wird.¹⁾

Besonders interessant ist natürlich die Tatsache, daß die Ökonomiekurve ein Maximum aufweist, und wir glauben die Tatsache so deuten zu müssen, daß an diesem Punkt reguläre (Temperatur-)Strahlung bereits eine so gute Ökonomie erlangt hat, daß die mit steigender Temperatur besser werdende Ökonomie dieser Temperaturstrahlung die schlechter werdende Ökonomie der Lumineszenzstrahlung ausgleicht und weiterhin ein starkes Steigen der Gesamtökonomie der Lampe veranlaßt.

Da die positive Lichtsäule des Lichtbogens denselben Gesetzen folgt, wie diejenige des Glimmstromes²⁾, so ist es

1) Die photometrische Messung einer Lampe bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ergab folgende Werte:

Tabelle III.

Spannung in Volt	Strom- stärke in Amp.	Lichtstärke in H.-K.		Energieverbrauch in Watt auf 1 H.-K.	
		horizontale senkrecht zum Quarzrohr	mittlere räumliche	horizontale	mittlere räumliche
174	4,20	3080	2680	0,24	0,27
197	4,20	3580	3110	0,23	0,27

Unsere Messungen stimmen mit diesen Werten absolut so gut überein, wie man es in Anbetracht der großen Farbendifferenz zwischen der Normalglühlampe und der Quecksilberlampe nur erwarten kann.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen im Handbuch der Physik von A. Winkelmann, 2. Aufl., 4. 2. Hälfte p. 530.

wohl berechtigt, das Ergebnis unserer Versuche als eine Bestätigung des von K. Ångström¹⁾ durch bolometrische Messungen an Geissleröhren gefundenen Resultates aufzufassen.

Ångström kommt zu der Annahme²⁾, „daß die Strahlung des Gases bei elektrischer Entladung aus zwei Teilen besteht, der eine regulärer, der andere irregulärer Natur; mit abnehmender Spannung nimmt der erste ab, die irreguläre Strahlung nimmt dagegen um so mehr zu, je weniger die Bewegungen durch die Gasmasse gedämpft werden“. Und weiter³⁾: „vermehrt man dagegen den Druck des Gases, ändern sich deutlich die Dämpfungsverhältnisse, die anormale Strahlung wird dann leichter in eine normale umgesetzt und die Strahlung wird reicher an ultraroten Strahlen“.

Wir haben in unserer Lampe bei niederer Belastung zunächst irreguläre sichtbare und ultrarote reguläre Strahlung. Mit steigendem Druck nimmt die reguläre Strahlung immer mehr zu. Bei relativ niedriger mittlerer Temperatur haben wir als Resultat zunächst einen steigenden spezifischen Wattverbrauch. Bei höherer mittlerer Temperatur tritt die reguläre Strahlung in das sichtbare Gebiet und infolge der Verschiebung der Hauptenergie nach kürzeren Wellen mit steigender Temperatur⁴⁾ erreichen wir schließlich für die reguläre sichtbare Strahlung einen so niedrigen spezifischen Wattverbrauch, daß als Resultat der Gesamtstrahlung ein Sinken des spezifischen Wattverbrauches eintritt.

B. Ultraviolette Strahlung.

Die Ergebnisse der photometrischen Messungen der sichtbaren Gesamtstrahlung ließen es wünschenswert erscheinen, auch die Änderungen der ultravioletten Strahlung mit steigender Belastung der Lampe messend zu verfolgen.

1) K. Ångström, Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung, Upsala 1892.

2) K. Ångström, l. c. p. 42.

3) K. Ångström, l. c. p. 43.

4) H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie 2. p. 330. 1902; Boltzmann-Festschrift p. 38. 1904; J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 507. 1905.

Um die Intensität des von unserer Lampe bei verschiedener Belastung ausgestrahlten ultravioletten Lichtes zu messen, verwandten wir die Eigenschaft der ultravioletten Strahlen, negativ geladene Körper zu entladen.

Unsere Versuchsanordnung schließt sich an Lenard¹⁾ an, indem wir die Entladung im höchsten Vakuum beobachteten. Die von der Lampe gelieferte große Intensität erlaubte es zur Messung des Zerstreuungstromes ein Spiegelgalvanometer zu verwenden. Das zu den Messungen dienende Vakuumrohr *R* (Fig. 3) war ein zylindrisches Rohr aus Quarzglas von 30 mm Durchmesser und 120 mm Länge. Die scheibenförmigen Elektroden aus Aluminium haben 20 mm Durchmesser; die Entfernung der Elektroden beträgt 15 mm.

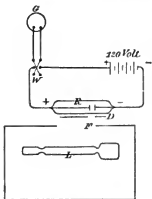


Fig. 3.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Die Quecksilberlampe *L* befindet sich in einem Asbestkasten mit Ausschnitt *F*. Zwischen Ausschnitt *F* und Vakuumrohr *R* befindet sich ein Diaphragma *D*, welches bewirkt, daß die Strahlen der Lampe wesentlich nur die Kathode der Röhre treffen.

Der Abstand der Lampe vom Vakuumrohr beträgt ca. 110 mm. *G* ist ein Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit Hohlspiegel. Ein Skalenteil des Doppelausschlages ist bei 1,5 m Entfernung der Skala gleich $2,8 \cdot 10^{-10}$ Amp. *W* ist eine Wippe zum Umkehren der Stromrichtung im Galvanometer.

Das Vakuumrohr befand sich an einer rotierenden Quecksilberluftpumpe nach Kaufmann.²⁾

Es wurde unter wiederholtem Erhitzen des Rohres und unter Hindurchsendung der Entladungen eines Induktoriums so lange gepumpt, bis keine Entladungen mehr durch das

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 359. 1900.

2) W. Kaufmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 25. p. 129. 1905.

Rohr hindurchgingen. Auch während der Messungen wurde gepumpt.

Um zunächst die Konstanz der Empfindlichkeit des Apparates zu prüfen, wurde eine Messungsreihe aufgenommen bei konstanter Strahlung der Lampe. Die Lampe wurde mit Akkumulatorenstrom betrieben. Die Elektroden des Rohres wurden an eine Spannung von 120 Volt gelegt.

Die Resultate sind in Tab. IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Belastung der Hg-Lampe				Intensität	Ökonomie
Zeit in Min.	Volt	Ampère	Watt	Galvanometer- ausschlag α	Watt/ α
0	81	2,82	228	51,5	4,43
3	81	2,85	231	51,8	4,46
6	81	2,87	232	52,0	4,46
9	81	2,87	232	52,0	4,46
12	80,5	2,87	230	52,5	4,39
15	80,5	2,87	231	52,5	4,40
18	80,5	2,86	230	52,0	4,43

Man sieht, daß während der Versuchsdauer die Empfindlichkeit des Apparates konstant war, daß keine Ermüdungserscheinung beobachtet wurde.¹⁾

Es sei noch erwähnt, daß wiederholt festgestellt wurde, daß durch Zwischenschaltung einer Glasplatte zwischen Lampe und Vakuumrohr der Ausschlag jedesmal auf Null zurückging.

Eine zweite Messungsreihe diente der Untersuchung des Sättigungsstromes. Es wurden bei konstantem Lampenstrom nacheinander Spannungen von 0,012—120 Volt an die Elektroden des Vakuumrohres gelegt, und die Ausschläge des Galvanometers beobachtet. Die Resultate befinden sich in Tab. V.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 181. 1902. E. Ladenburg, Ann. d. Phys. 12. p. 558. 1903.

Tabelle V.

Belastung der Quecksilberlampe 91 Volt, 2,96 Amp.

Elektroden- spannung in Volt	Galvanometer- ausschlag	Galvanometer ausschlag
	V	A
0,012	13,3	13
0,024	13,9	
0,06	15,5	15
0,12		17
0,24	24,5	
0,6	40,5	
1,2	56,8	55,5
2,4	64,7	
6,0	69,0	
12	70	70
24	73,2	
60	78,5	
84	81,5	
120	83	

Wir haben für die folgenden Messungen immer eine Spannung von 120 Volt an die Elektroden des Vakuumrohres gelegt, da bei dieser Spannung der Sättigungsstrom mit genügender Annäherung erreicht ist.

Nachdem wir uns so überzeugt hatten, daß unserer Versuchsanordnung keine in Betracht kommenden Fehlerquellen anhafteten, haben wir die Intensität der ultravioletten Strahlung unserer Lampe im Verhältnis zu der Wattbelastung in der Weise gemessen, daß wir allmählich die Belastung der Lampe änderten und nach jedesmaliger Erreichung des stationären Zustandes die zugehörigen Galvanometerausschläge (Doppelausschläge) ablasen.

Die Tab. VI enthält das Resultat der Messungen. Fig. 4 gibt eine graphische Darstellung des Resultates. In die Figur ist außer der Intensität der ultravioletten Strahlung auch die an derselben Lampe auf der Photometerbank gemessene Intensität der sichtbaren Strahlung im Verhältnis zur Belastung der Lampe in willkürlichem Maß dargestellt (Tab. VII).

Tabelle VI.

Belastung der Quecksilberlampe			Intensität der ultravioletten Strahlung	Ökonomie
Volt	Ampère	Watt		
36	2,03	73,1	28,2	258
36	2,23	80,5	29,8	269
37	2,31	85,3	30,2	283
38	2,40	91,3	30,3	301
39,5	2,50	98,7	30,7	322
42	2,66	111,5	31,8	351
44	2,73	120,5	31,8	378
46	2,79	128,5	32,1	401
48	2,86	137,0	32,4	422
51,5	2,91	150,0	33,9	442
56	2,90	162	36	451
61	2,90	177	39,2	452
65	2,90	189	42,7	443
69	2,92	202	46,8	430
72	2,92	210	50,5	417
75,5	2,93	222	55,0	403
79	2,95	233	59,9	389
64	2,81	179,5	40,2	447
77	2,94	227	55,8	406
89	2,93	261	71,4	365
100	3,03	303	99,0	307
110	3,03	337	126,5	267
125	3,06	382	176	217
135	3,04	410	214,5	191
149	3,12	465	294	158
162	3,12	505	353	143
172	3,13	538	390	136

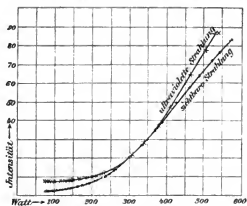


Fig. 4.

Tabelle VII.

Belastung der Quecksilberlampe			Intensität der sichtbaren Strahlung	Ökonomie (in willkürl. Maß)
Volt	Ampère	Watt		
36	2,04	73,6	24,7	2,98
36	2,10	75,5	25,5	2,97
37	2,22	82	27,4	2,99
38	2,30	87,4	29,1	3,02
39	2,38	92,8	30,2	3,08
40	2,42	97	31,8	3,05
42	2,50	105	33,8	3,11
43	2,59	111,5	36,0	3,10
45	2,65	119,3	39,0	3,06
47,5	2,70	128,3	42,4	3,02
49,5	2,75	136	46,3	2,94
51	2,80	143	50,0	2,86
54	2,86	154	55,3	2,79
56	2,90	162	60,2	2,70
63	2,90	183	72,4	2,53
68,5	3,00	206	89,7	2,28
76	2,98	227	110	2,06
82	3,00	246	133	1,85
64	2,89	185	72,2	2,57
70	2,98	208	90,7	2,30
78	2,98	232	113,0	2,06
98	3,05	298	207,0	1,45
110	3,05	336	274	1,22
121	3,05	368	356	1,085
126	3,05	383	397	0,967
140	3,05	427	496	0,862
150	3,08	463	580	0,797
158	3,08	487	640	0,760
169	3,12	526	721	0,728
172	3,15	540	760	0,713
182	3,12	567	825	0,689

Die willkürliche Konstante ist so gewählt, daß die beiden Kurven bei einer Belastung von 350 Watt zusammenfallen.

In der folgenden Fig. 5 sind die Kurven für die Ökonomie der sichtbaren und diejenige der ultravioletten Strahlen eingezeichnet. Die Werte wurden durch Division der Watt-

belastung durch die Intensitäten gewonnen, und die Maxima der Ökonomien gleichgesetzt.¹⁾

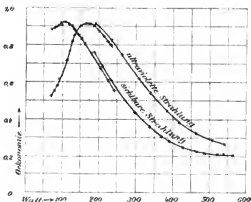


Fig. 5.

Aus Fig. 5 ersehen wir, daß die Ökonomiekurve der ultravioletten Strahlung im allgemeinen denselben Charakter hat, wie diejenige der sichtbaren Strahlung. Wir haben bis zu einer bestimmten Belastung der Lampe einen steigenden spezifischen Wattverbrauch; bei höherer Belastung nimmt der spezifische Wattverbrauch wieder schnell ab. Mit Erhöhung der Temperatur und des Druckes in der Lampe erhalten wir eine größere Ausbeute auch an ultravioletter Strahlung für die gleiche aufgewandte Energiemenge.

Weiterhin sehen wir, daß die Ökonomiekurve für die ultraviolette Strahlung gegen diejenige für die sichtbare Strahlung nach der Seite höherer Belastung hin verschoben ist. Das bedeutet, daß das Maximum des spezifischen Wattverbrauches für die ultraviolette Strahlung erst bei höherer Temperatur und höherem Druck eintritt als für die sichtbare Strahlung oder im Sinne der oben gegebenen Deutung, daß der Anteil der regulären Strahlung an der Gesamtstrahlung der Lampe sich im Ultraviolett erst bei höherer Belastung bemerkbar macht, als im sichtbaren Teile des Spektrums.

1) Jede Kurve ist das Resultat zweier Messungsreihen, indem die Lampe bei niedriger Belastung mit Akkumulatorenstrom bei hoher Belastung mit Straßenstrom gebrannt wurde.

Aus Fig. 4 ersehen wir, daß die Intensität der ultravioletten Strahlung bei höherer Belastung schneller wächst als diejenige der sichtbaren Strahlung. Also auch hier der Nachweis der Verschiebung der Hauptenergie nach kürzeren Wellen mit steigender Temperatur.

C. Intensitätsmessungen am Spektrum der Lampe.

Schon der äußere Augenschein zeigt, daß die Farbe des Lichtes unserer Lampe mit steigender Belastung sich wesentlich ändert. Das Licht verliert den fahlen grünen Charakter und wird gelber; außerdem gewinnt das Licht augenscheinlich rote Wellen.

Die Betrachtung des Spektrums der Lampe zeigt zunächst, daß mit höherer Belastung neben dem Linienspektrum ein ausgeprägtes kontinuierliches Spektrum erscheint, dessen Intensität mit steigender Belastung zunimmt.

Das Linienspektrum, welches unsere Lampe bei niedriger Belastung zeigt, ist das bekannte Spektrum der Aronslampe. Mit höherer Belastung ändert sich indessen das Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien zueinander sehr wesentlich.

Wir haben sowohl am kontinuierlichen Spektrum wie am Linienspektrum eine Reihe von Intensitätsmessungen bei verschiedener Belastung vorgenommen, über welche nun berichtet werden soll.

a) Kontinuierliches Spektrum.

Zunächst wurde im kontinuierlichen Spektrum an drei Wellenlängen die Intensitätsänderung mit steigender Belastung gemessen. Verglichen wurde mit dem Spektrum einer bei konstanter Spannung brennenden Nernstlampe. In einem Spektroskop nach Hoffmann (*à vision directe*) wurden mit Hilfe eines Vergleichsprismas die beiden Spektren übereinander entworfen.

Zwischen Quecksilberlampe und Spalt befand sich eine Nicolanordnung, so daß durch Drehung des der Lichtquelle zunächst liegenden Nicols die Intensität des Spektrums geschwächt werden konnte. Durch einen Spalt im Okular wurde ein Streifen beider Spektren ausgeschnitten und mittels Drehung des einen Nicols auf gleiche Helligkeit eingestellt. Die Werte der Tabelle sind aus dem Drehungswinkel berechnet. Zu den

Messungen wurden drei Wellenlängen gewählt, die möglichst weit von den intensivsten Linien entfernt sind, nämlich

$$\lambda = 445 \mu\mu, \quad \lambda = 473 \mu\mu$$

und

$$\lambda = 645 \mu\mu.$$

Die folgende Fig. 6 zeigt die isochromatischen Kurven für diese drei Wellenlängen.

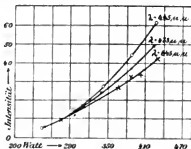


Fig. 6.

Auch hier ergibt sich in Übereinstimmung mit unseren früheren Resultaten ein schnelleres Ansteigen der Intensität für die kürzeren Wellen.

b) Linienspektrum.

Die Intensitätsmessungen am Linienspektrum geschahen mit der gleichen Versuchsanordnung wie diejenigen am kontinuierlichen Spektrum. An Stelle der Nernstlampe diente eine bei konstanter Spannung brennende zweite Quecksilberlampe.¹⁾

Es wurden gemessen die Intensitäten von 11 stärkeren Quecksilberlinien bei verschiedener Belastung in willkürlichem, für jede Linie anderem Maße. Nimmt man dann für jede Linie die Intensität dieser Linie bei einer Belastung von ca. 75 Watt — $J = 20$, so erhält man die in den folgenden Tabellen angegebenen Werte als Resultat.

1) Die Einwirkung des kontinuierlichen Grundes auf das Resultat der Messungen am Linienspektrum konnte vernachlässigt werden, da in dem in Betracht kommenden Belastungsgebiet die Intensität des kontinuierlichen Spektrums relativ sehr gering ist.

Tabelle VIIa.

 $\lambda = 5161 \text{ \AA.-E.}$

Watt	32,5	45,5	82	132	187	263	326	405	442
Intensität	11,5	15,0	20,7	31,9	45,8	91,7	126	197	231

Tabelle VIIb.

 $\lambda = 4359 \text{ \AA.-E.}$

Watt	34,8	40,3	54,4	70,0	107	156	205	252	289	322	377	442
Intensität	11,0	12,6	16,9	19,5	23,8	37,7	60,0	81,3	101	124	176	228

Tabelle VIIc.

 $\lambda = 4047 \text{ \AA.-E.}$

Watt	36,8	49,6	72,8	110	158	210	277
Intensität	11,7	16,6	19,5	26,7	39,2	63	99

Tabelle VIId.

 $\lambda = 5790 \text{ \AA.-E.}$

Watt	36	44,5	68,7	104	131	160	190	248	294	365	436
Intensität	10,5	16,3	21,9	29,4	44,3	65,6	109	155	291	563	755

Tabelle VIIe.

 $\lambda = 4916 \text{ \AA.-E.}$

Watt	30,6	40,0	72,6	107	178	202	255	307	357
Intensität	10,0	12,5	17,8	25,7	60,0	75,8	133	223	322

Tabelle VIIIf.

$\lambda = 6908 \text{ \AA.-E.}$	Watt	—	154	205	259	298	324
	Intensität	—	62	107,3	180	308	370
$\lambda = 6234$	Watt	111	136	179	238	272	—
	Intensität	29,8	53,5	95	160	213	—
$\lambda = 4950$	Watt	120	152	189	246	310	361
	Intensität	40	61	89	175	307	483

Tabelle VIII f (Fortsetzung).

$\lambda = 4348$	Watt	104	142	207	261	332	—
	Intensität	26	50	119	201	375	—
$\lambda = 4078$	Watt	—	155	189	230	280	301
	Intensität	—	60	93,4	153	222	252

Tabelle VIII g.

 $\lambda = 5679 \text{ \AA.-E.}$

Watt	85	110	180	237	282
Intensität	23	33,5	66,1	122	163

Fig. 7 stellt das Resultat graphisch dar.

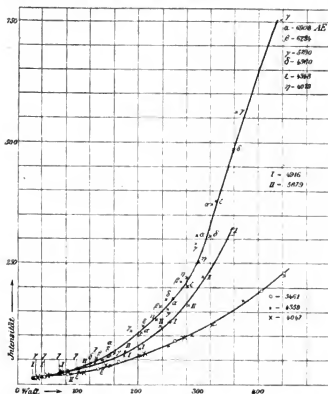


Fig. 7.

Man sieht, daß das Anwachsen der Intensität mit steigender Wattbelastung für verschiedene Linien verschieden ist, und daß verschiedene Gruppen von Linien untereinander gleiches aber von Gruppe zu Gruppe sehr verschiedenes Anwachsen der Intensität aufweisen.¹⁾

Die Linien $\lambda = 5461, 4359, 4047$ Å.-E., welche untereinander gleiches Anwachsen der Intensität zeigen, sind Serienlinien und bilden das erste Triplet der zweiten Nebenserie.

Die Linien $\lambda = 6908, 6234, 5790, 4960, 4348, 4078$ zeigen gleichfalls untereinander gleiches Anwachsen der Intensität. Sie werden alle bei höherer Belastung unscharf und, soweit es untersucht ist, durch ein Magnetfeld in Triplets zerlegt.²⁾ Während die Intensität der vorigen Gruppe bei einer Belastungsänderung der Lampe von 100 Watt auf 400 Watt um das Siebenfache zunimmt, wächst die Intensität dieser Gruppe bei der gleichen Belastungssteigerung um das Dreiundzwanzigfache.

Von der zu der Gruppe gehörenden Linie 4960 sagt J. Stark,³⁾ daß sie in ihrer photographischen Wirksamkeit sehr empfindlich sei gegen eine Änderung der mittleren Temperatur. Beim Vergleich der Strahlungsintensitäten von 4078 und 4047 für die gleiche Translationsgeschwindigkeit in den Kanalstrahlen findet Stark,⁴⁾ daß die Strahlungsintensität von 4078 bei kleinen Geschwindigkeiten viel kleiner als diejenige von 4047 ist und erst bei großen Geschwindigkeiten eine photographisch wahrnehmbare Größe besitzt.

Die Linien $\lambda = 5679$ und 4916 , deren Anwachsen zwischen demjenigen der beiden ersten Gruppen liegt, nehmen untereinander gleich zu. Sie sind indessen nicht von der gleichen Art.

1) Vgl. hierzu H. Kayser, Zur Temperaturbestimmung strahlender Gase. Boltzmann-Festschrift p. 38, 39. 1904; K. Langenbach, Ann. d. Phys. 10. p. 789. 1908. — F. Vaillant, Compt. rend. 142, p. 81. 1906. hat Linien aus den verschiedenen Gruppen untereinander verglichen, weshalb das Resultat, daß im Spektrum der Hewittlampe mit steigender Belastung die Intensität längerer Wellen schneller wachse, in dieser Verallgemeinerung nicht gültig ist.

2) C. Runge u. F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. Anhang, 1902.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 507. 1905.

4) J. Stark, Phys. Zeitschr. 7. p. 251. 1906.

5679 gehört zu den sogenannten Funkenlinien, die im Funkenspektrum stark sind, und im kathodischen Büschel des Lichtbogens aufblitzen.¹⁾ 4916 gehört nicht zu den im kathodischen Büschel aufblitzenden Linien; sie zeigt nach früheren Untersuchungen auch im übrigen abweichendes Verhalten.²⁾

Zusammenfassung.

I. Es sind an einer neuen Quecksilberlampe aus Quarzglas, in welcher der Lichtbogen bei hohem Druck (bis mehrere Atmosphären) erzeugt werden konnte, die Intensitäten der sichtbaren und ultravioletten Strahlung bei verschiedenen Wattbelastungen gemessen worden.

Es ergab sich, daß a) die Wattökonomiekurve beider Strahlungen ein Maximum aufweist; b) die mittlere räumliche Ökonomie für sichtbare Strahlung den Wert 0,185 Watt pro H.-K. erreicht; c) die Intensität der ultravioletten Strahlung mit steigender Belastung schneller wächst, als die der sichtbaren Strahlung.

Diese Tatsachen wurden erklärt durch die Annahme regulärer Strahlung neben irregulärer.

II. Es sind die isochromatischen Kurven für das kontinuierliche Spektrum und für 11 stärkere Linien des Linienspektrums gemessen worden.

Es ergab sich, daß a) im kontinuierlichen Spektrum die kürzeren Wellen schneller wachsen, als die längeren; b) die Linien ein gruppenweise verschiedenes Anwachsen der Intensität zeigen.

Hanau, April 1906.

1) Außer 5679 blitzen noch auf 6152, 5872, 5427. Diese letzteren sind im Spektrum der Lichtsäule des Bogens nicht zu sehen.

2) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie. p. 185. Wien 1904; L. Janicki, Ann. d. Phys. 19. p. 51. 1906.

(Eingegangen 8. Mai 1906.)

6. Der Quecksilberstrahlunterbrecher als Umschalter; von J. Zenneck.

Wegen der großen Vorteile, welche der Quecksilberstrahlunterbrecher der allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft bietet, darf wohl angenommen werden, daß er in den meisten physikalischen Instituten vorhanden ist. Durch eine leichte Abänderung, die jeder Institutsmechaniker vornehmen kann¹⁾, läßt sich der Anwendungsbereich eines solchen Unterbrechers erweitern.

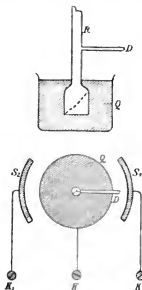


Fig. 1.

In seiner ursprünglichen Form besteht der Unterbrecher bekanntlich aus einem vertikalen Rohr R (Fig. 1), das unten mit einer Art Schraube, weiter oben mit einem seitlichen Ansatzrohr und Düse D versehen ist und in Quecksilber Q taucht. Wird das Rohr durch einen Motor in Umdrehungen versetzt, so wird das Quecksilber in demselben in die Höhe getrieben und spritzt durch die Düse in einem feinen Strahl heraus, auf einem Teile des Umlaufes gegen das metallische Segment S_1 . Es stellt dann eine metallische Verbindung her zwischen der Klemme K , welche mit dem Quecksilber Q , und der Klemme K_1 , welche mit dem Segment S_1 in leitender Verbindung steht. Die durch den Quecksilberstrahl vermittelte Verbindung

zwischen K und K_1 wird unterbrochen, sobald der Quecksilberstrahl den Segmentring S_1 verläßt.

1) An dem mir zur Verfügung stehenden Unterbrecher ist die Abänderung durch den Mechaniker Rolf am Straßburger physikalischen Institut in einfacher und geschickter Weise ausgeführt worden.

Die *Abänderung* besteht darin, daß außer dem Segment S_1 ein zweites Segment S_2 angebracht wird. Dasselbe ist mit einer Klemme K_2 verbunden, aber vom Quecksilber und S_1 isoliert. Außerdem empfiehlt es sich, an dem Segmentring, an welchem das Segment S_1 sitzt (in Fig. 1 nicht gezeichnet), eine Feststellschraube anzubringen. Durch Drehung des Segmentrings kann dann das Segment S_1 dem Segment S_2 beliebig genähert und in jeder Stellung durch die Schraube fixiert werden.

Versuche, zu denen der Apparat verwendet werden kann, sind z. B. die folgenden.

1. Die Schaltung ist diejenige von Fig. 2. Steht die Düse D dem Segmentring S_1 gegenüber, so wird der Kondensator C durch die Gleichstromquelle A geladen, steht die Düse S_2 gegenüber, so wird er durch das Galvanometer G entladen. Der Ausschlag des Galvanometers wird konstant, wenn die Tourenzahl des Unterbrechers nicht extrem klein ist. Wird die Tourenzahl des Unterbrechers mit dem Tourenzähler bestimmt, so läßt sich die Kapazität des Kondensators in bekannter Weise bestimmen. Gewöhnlich wird zu demselben Zwecke ein Stimmgabelkommutator benutzt¹⁾; er besitzt gegenüber der vorgeschlagenen Anordnung den Vorteil größerer Konstanz der Unterbrechungszahl, aber den Nachteil, daß seine Platinkontakte nur sehr schwer so einzustellen sind, daß sie längere Zeit sicher funktionieren.

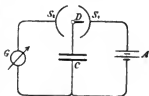


Fig. 2.

In ähnlicher Weise kann die Polarisation elektrolytischer Zellen bestimmt werden.

2. Die Anordnung (Fig. 3) wie in Fig. 2, aber das Galvanometer ersetzt durch zwei Spulen p_1, p_2 , zwischen denen sich eine Braunsche Röhre (Br. R.) befindet.²⁾ Bei der Entladung des Kondensators treten in dem Kondensatorkreise, der durch den Kondensator und die beiden Spulen p_1, p_2 gebildet wird, Eigen-

1) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl. p. 529.

2) Oder ein Oszillograph.

schwingungen auf. Wird auf die Achse des Unterbrechers ein kleiner Spiegel aufgeschraubt, so erscheint in demselben die Schwingungskurve als *feststehende Kurve*, da die Schwingungen

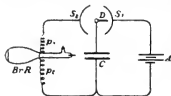


Fig. 3.

stets bei derselben Stellung des Spiegels einsetzen. Die Schwingungskurve kann also bequem demonstriert und photographiert werden.¹⁾

In derselben Weise kann der Stromanstieg beim Schließen eines geschlossenen Stromkreises mit Selbstinduktion, der Vorgang im

Primär- und Sekundärkreise eines Funkeninduktors bei Stromschluß und Stromunterbrechung dargestellt werden.

Bei der praktischen Ausführung der Versuche ist eines zu beachten. Bei dem Unterbrecher wird als Füllung oberhalb des Quecksilbers gewöhnlich Alkohol verwendet. Das Leitvermögen auch des absoluten Alkohols kann aber zu störenden Strömen Anlaß geben. Wo es der Fall ist, empfiehlt es sich, die Alkoholfüllung durch eine solche von gutem Petroleum zu ersetzen. Nicht angängig ist es, eine Flüssigkeitsfüllung überhaupt wegzulassen: der Unterbrecher funktioniert dann nicht oder nicht regelmäßig.

Danzig-Langfuhr, Physik. Inst. der techn. Hochschule.

1) Die Methode ist im Prinzip nicht verschieden von der Anordnung von E. E. Seefehlner (Optische Methoden zu Wechselstromuntersuchungen. Wien 1900), der zum Photographieren von Wechselstromkurven einen Spiegel verwendet, der von einem Synchronmotor betrieben wird.

(Eingegangen 4. April 1906.)

**7. Verschiedene Methoden
zur Prüfung der Zimmerluftelektrizität;
von W. Holtz.**

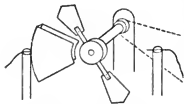
Man pflegt zur Untersuchung der Lufterlektrizität wohl eine isolierte Flamme, oder einen isolierten Wasserstrahl zu benutzen, die mit dem Elektroskop verbunden werden, und von der Lufterlektrizität influenziert diesem eine mit jener gleichnamige Ladung erteilen müssen. Da beide Hilfsmittel jedoch auch schon für sich Elektrizität entwickeln, oder wenigstens unter günstigen Verhältnissen entwickeln können, so sah ich lieber davon ab und wandte die nachfolgenden, meines Wissens noch nicht benutzten Methoden an.

1. Ich setzte auf einen größeren Tisch einen Stelltisch, den ich möglichst hoch machte, und legte auf diesen eine längere Holzleiste, die ich durch ein Gewicht beschwerte, und ließ an dieser mittels seidener Fäden eine zweite hängen, an welche ich die Längskante eines halben Bogens Seidenpapier klebte, den ich mit Glyzerin bestrich. An der schwebenden Leiste saß noch ein dünner Knopferdraht, dessen unteres Ende ich jedesmal mit der unteren Platte meines Kondensators verband, worauf ich an die obere Platte einen gleichen Draht legte, der mit einem auf dem Fußboden liegenden größeren Kupferstück verbunden war. Keiner der Drähte wurde mit den Fingern berührt. Um das Resultat zu prüfen, nahm ich, nach einer halben Stunde etwa, zuerst den Draht von der oberen, hierauf den von der unteren Platte ab. Der Ausschlag des Elektroskopes beim Anheben der oberen gab dann direkt die Lufterlektrizität an.

2. Ich nahm eine 60 cm große Pappscheibe, die ich mit Ausnahme der Randpartie mit unechtem Goldpapier bekleben ließ, und leimte auf die Mitte ein Stück Holz, in das ich einen Ebonitstab steckte, dessen freies Ende als Handhabe mit einer Messingröhre bekleidet war. Diese Scheibe hob ich

in die Luft, so daß sie oben horizontal lag, während dessen ich die andere Hand zwei Sekunden etwa an den Rand derselben legte, oder besser mit einem an einem Holzstabe gehaltenen, nach dem Boden abgeleiteten Kupferdrahte ihre Metallfläche berührte. Dann senkte ich sie und ließ die Metallfläche vertikal gestellt momentan einen an der unteren Kondensatorplatte befestigten Kupferdraht berühren, während die obere wieder nach dem Boden abgeleitet war. Nach 5—10 maliger Wiederholung nahm ich den Kupferdraht von der oberen Platte ab und hob dieselbe auf. Das Elektroskop zeigte dann eine der Lufterlektrizität entgegengesetzte Ladung an.

3. Ich setzte an die Holzscheibe einer Achse, die ich mittels Kurbelwelle und metallischer Schnurräder 4—5 Umdrehungen in der Sekunde machen ließ, zwei radial gerichtete flache Ebonitstäbchen und an diese zwei Zinksektoren, deren Außenseite nicht bogenförmig, sondern winklig gestaltet war



(Figur). Dann brachte ich an zwei um 180° voneinander entfernten Punkten auf hinreichend isolierenden Stützen zwei Zinkfedern an, so daß die rotierenden Sektoren diese bei jeder Umdrehung einmal berühren mußten. Die eine

Feder lag frei, die andere im Innern eines aus zwei größeren Zinksektoren mit angelötetem Randstreifen hergestellten Gehäuses. Die freiliegende war durch einen Zinkdraht mit einem auf dem Fußboden liegenden größeren Zinkstück verbunden, die andere durch einen gleichen Draht mit einem Elektroskop. Zur Verstärkung der Wirkung wurde noch an einem besonderen Stative eine lange Messingröhre mit Endkugeln isoliert aufgestellt, so daß die eine Kugel möglichst hoch in der Luft lag, während die andere demjenigen Sektor gegenüberstand, der eben die freiliegende Feder berührte. Gedreht wurde 3—10 Sekunden. Das Elektroskop gab auch hier eine der Lufterlektrizität entgegengesetzte Ladung an.

Die genannten Apparate befanden sich in demselben Zimmer und wurden der besseren Kontrolle halber mehr oder weniger gleichzeitig benutzt. Um Irrtümer auszuschließen,

wurden immer zuerst alle im Zimmer befindlichen Isolatoren, wie Stative und Kautschukschläuche mit Wasser abgewaschen, weil sie nicht bloß durch unvorsichtige Berührung, sondern auch durch den auf sie niederfallenden Staub elektrisch werden konnten. Aus gleichem Grunde vermied ich die Gas- und Wasserleitung als Ableitung und bei metallischen Stücken die Berührung mit der Hand, nachdem ich sah, daß die untere Kondensatorplatte mit der Wasserleitung verbunden, während die obere nach dem Boden abgeleitet war, immer negativ elektrisch wurde, und ebenso, als ich sie, statt sie mit jener zu verbinden, ein in der Hand gehaltenes Zinkstück berühren ließ. Nachdem ich einige Wochen und täglich einige Stunden experimentiert, kam ich zu einem Ergebnis, das ich kurz in folgende Worte kleiden will:

War morgens noch nicht geheizt, auch noch wenig im Zimmer gegangen, und schien auch die Sonne nicht, so war zunächst überhaupt keine Luftelektrizität wahrnehmbar, und so blieb es auch, wenn gedachte Verhältnisse keine Änderung erfuhren. Anders nach dem Einheizen, nach Sonnenschein und längerem Gehen; dann zeigten die Apparate gewöhnlich, daß Spuren negativer Elektrizität in der Luft vorhanden waren, am ehesten der dritte, welcher der empfindlichste war. Wurde absichtlich durch einige Besenstriche Staub aufgewirbelt, oder wurden die Fenstervorhänge geschüttelt, so zeigten alle Apparate eine starke negative Luftelektrizität an, die sich allmählich wieder verlor und dann merkwürdigerweise zuweilen in schwache positive Elektrizität überging. Zur Erklärung letzterer könnte man vielleicht annehmen, daß, wenn auch der meiste Staub durch Reibung mit Halbleitern negativ elektrisch wird, doch ein kleiner Teil, vielleicht der vegetabilische, positive Elektrizität annimmt und mit dieser noch in der Luft bleibt, wenn sich der übrige schon niedergeschlagen hat. Zu Zeiten, wo die Luft von vornherein unelektrisch war, wurde sie dadurch nicht elektrisch, daß ich längere Zeit einige, freilich ziemlich hoch gelegene Gasflammen brennen ließ. Dies erklärt sich wohl so, daß die etwa durch die Flamme erzeugte Elektrizität mit dem aufsteigenden Luftstrom gleich bis an die Decke ging. Daß die Luft durch tätige Influenzmaschinen stark elektrisch wird und immer im Sinne des

isolierten Pols, ist zu bekannt, als daß ich darüber noch Versuche anzustellen brauchte.

Nach alledem gab es in meinem Zimmer keine Elektronen; denn, waren sie da, konnten die negativen und positiven doch nicht immer in gleicher Menge vertreten sein, und dann hätten diejenigen, welche im Überschusse waren, in staubfreien Zeiten doch auch einmal in meine Apparate geraten müssen. Hier-nach kann, da natürlich in meinem Zimmer auch ein geladenes Elektroskop allmählich unelektrisch wurde, dies nur so erklärt werden, daß es seine Ladung an die Luft und ihren Staub und durch mangelhafte Isolierung verliert, da es keine vollkommenen Isolatoren gibt. Daß alles dies in der feuchten Sommerluft so viel schneller geschieht, dürfte weiter nicht wunderbar sein.

(Eingegangen 21. April 1906.)

**9. Emissionsvermögen und Temperatur
des Auerstrumpfes bei verschiedenem Cergehalt;
von H. Rubens.**

Die Untersuchung der Energieverteilung im Spektrum des Auerstrumpfes und des Verhältnisses seiner Gesamtstrahlung zu derjenigen eines absolut schwarzen Körpers von bekannter Temperatur führt, wie ich gezeigt habe, zu dem Ergebnis, daß die Maximaltemperatur des Glühstrumpfes bei einem gewöhnlichen Auerbrenner mit Zugglas nicht höher zu sein braucht als 1550—1600° C., wenn man reine Temperaturstrahlung voraussetzt.¹⁾ Bei Annahme dieser Glühtemperatur ergeben sich die Emissionsvermögen des Strumpfes für alle Wellenlängen des untersuchten Spektrums von $\lambda = 0,45 \mu$ bis $\lambda = 18 \mu$ kleiner als Eins. In dem Spektralgebiet zwischen 1 und 5μ erreichen sie nur äußerst geringe Werte; dagegen nähern sie sich im Bereich der langen Wellen, sowie in dem kurzwelligen Teil des sichtbaren Gebietes der Einheit. Für Strahlen von dieser Wellenlänge, z. B. für blaues Licht muß also, wenn diese Temperaturannahme richtig ist, der heiße Auerstrumpf fast schwarz sein; ein Schluß, zu welchem die Herren Le Chatelier und Boudouard auf Grund ihrer optischen Versuche auch bereits gelangt sind.²⁾ Durch besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß der Auerstrumpf in der Tat im Blau ein sehr hohes Emissionsvermögen besitzt, so daß über die Richtigkeit meiner Temperaturannahme kein Zweifel bestehen kann.³⁾

Meine bisherigen Untersuchungen bezogen sich stets auf den Degeastrumpf der Deutschen Gasglühlicht-A.-G. in Verbindung mit dem gewöhnlichen sogenannten C-Brenner. Sie

1) H. Rubens, Ann. d. Phds. 18. p. 725. 1905.

2) Le Chatelier u. O. Boudouard, Compt. rend. 126. p. 1861. 1898.

3) H. Rubens, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 8. p. 41 und Physik. Zeitschr. 7. p. 186. 1906.

gelten also auch nur für diese Kombination. Da nun aber auch Strümpfe von höherem Cergehalt in den Handel gebracht werden, und da, wie ich früher gezeigt habe, das hohe Emissionsvermögen des heißen Auerstrumpfes für blaues Licht lediglich durch seinen Cergehalt bedingt wird, erschien mir die Frage Interesse zu bieten, in welcher Weise das Emissionsvermögen im Blau und die Glühtemperatur des Auerbrenners von seinem Cergehalt abhängen.

Zur Untersuchung gelangten, außer einem Strumpf aus reinem Thoriumoxyd und einem Degeastrumpf, eine Reihe anderer Strümpfe mit Degeagewebe und einem Gehalt an Ceriumoxyd von 2, 3 und 5 Proz. Für die Herstellung und Überlassung dieser Strümpfe bin ich der Deutschen Gasglühlicht-A.-G. zu großem Dank verpflichtet. Sämtliche Glühstrümpfe wurden ohne Anwendung der zentralen Halterstange auf C-Brennern montiert. Sie waren in kaltem Zustand von dem Strumpf aus reinem Thoriumoxyd sowie von dem normalen Degeastrumpf nicht zu unterscheiden; dagegen trat der Unterschied im Cergehalt schon sehr deutlich hervor, wenn man die Strümpfe im Tageslicht mit Hilfe eines heißen Luftstromes oder Bunsenbrenners um einige hundert Grad erwärmte. Nur der Strumpf aus reinem Thoriumoxyd blieb dann in seiner weißen Farbe unverändert, alle anderen Strümpfe färbten sich schmutzigrün, und zwar um so dunkler, je größer ihr Cergehalt war. Erst vor der beginnenden Glut geht die schmutzigrüne Farbe bei den Strümpfen mit höherem Cergehalt in ein dunkleres Braun über. Man sieht hieraus, daß das Emissionsvermögen nicht nur von dem Cergehalt, sondern auch außerordentlich stark von der Temperatur abhängt. Die Untersuchung des Emissionsvermögens der Strümpfe muß deshalb bei ihrer normalen Glühtemperatur vorgenommen werden.

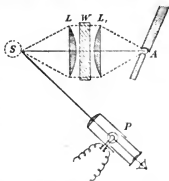
Durch besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß bei den untersuchten Strümpfen das von dem Gewebe in kaltem Zustand diffus reflektierte Licht bedeutend stärker, und zwar etwa doppelt so intensiv ist als das hindurchgelassene.¹⁾ Außerdem habe ich feststellen können,

1) Dieser Satz gilt natürlich nur für sichtbare Wellen. Im Ultraroten wird, wie ich gezeigt habe, jenseits $\lambda = 2 \mu$ die Strumpfmasse nahezu vollkommen durchsichtig und ihr Reflexionsvermögen sehr gering. Diese

daß in dem hier allein betrachteten sichtbaren Gebiet eine Abnahme des diffusen Reflexionsvermögens mit wachsendem Cergehalt oder mit steigender Temperatur stets mit einer entsprechenden Verminderung der Durchlässigkeit verbunden ist. Man ist hiernach berechtigt, aus der beobachteten Verminderung des diffusen Reflexionsvermögens der Strümpfe auf eine entsprechende Erhöhung ihres Emissionsvermögens zu schließen. Bei den folgenden Versuchen habe ich mich auf die leicht ausführbare Vergleichung des diffusen Reflexionsvermögens der Strümpfe im heißen und kalten Zustand beschränkt.

Die von mir benutzte Methode ist derjenigen ähnlich, welche Hr. Féry¹⁾ angewandt hat, um zu zeigen, daß das bei Zimmertemperatur blaßgelbe Ceroxyd in heißem Zustand nahezu schwarz ist. Er ließ zu diesem Zweck auf einen Ceroxydstrumpf das mit einer Linse konzentrierte Licht einer Bogenlampe fallen und photographierte den so beleuchteten Strumpf im heißen und kalten Zustand. Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen der kalte Strumpf auf die Platte bei gleicher Expositionszeit außerordentlich viel stärker einwirkte als der heiße, trotz des von letzterem ausgestrahlten Eigenlichtes.

Meine Versuchsanordnung ist aus der nebenstehenden Figur ersichtlich. Auf den zu untersuchenden Auerstrumpf S wird mit Hilfe eines Kondensors $L L_1$ ein außerordentlich helles Bild a von dem Krater A einer 30 Amp. Bogenlampe entworfen. Ein eingeschaltetes Wassergefaß W sorgt dafür, daß die Wärmewirkung der Strahlung auf ein geringes Maß reduziert wird. Die Helligkeit der beleuchteten Strumpfstele wird nun vermittelt eines optischen Pyrometers P für rotes und blaues Licht ermittelt und zwar:



Erscheinung steht offenbar mit der von Hrn. Ångström beobachteten Tatsache in Zusammenhang, daß trübe Medien für lange Wellen bedeutend durchlässiger sind wie für kurze.

1) Féry, Jour. de Phys. (4) 2. p. 97. 1903.

Erstens für den kalten, beleuchteten Strumpf.

Zweitens für den normal glühenden, beleuchteten Strumpf.

Drittens für den normal glühenden Strumpf bei ausgelöschter oder abgeblendeter Bogenlampe.

Zur Vermeidung von Reflexen wurde der Glaszylinder bei diesen Versuchen von dem Auerbrenner entfernt. Bezeichnet H_1 die Helligkeit des kalten, beleuchteten, H_2 diejenige des glühenden, beleuchteten, H_3 endlich diejenige des glühenden, nicht beleuchteten Strumpfstückes, so ist das Verhältnis der diffusen Reflexionsvermögen für den kalten und heißen Strumpf gleich dem Ausdruck $H_1/H_2 - H_3$.

Derartige Messungen habe ich für den Strumpf aus reinem Thoroxyd für den Degeastrumpf sowie für die Strümpfe mit 2, 3 und 5 Proz. Ceroxyd ausgeführt. Die Methode bietet gegenüber der früher von mir verwendeten, bei welcher die äußere Bestrahlung des untersuchten Strumpfes durch andere Auerbrenner erfolgte, den großen Vorteil, daß das Eigenlicht des glühenden Auerstrumpfes verglichen mit dem diffus reflektierten Licht der Bogenlampe hier außerordentlich gering ist (meist weniger als $\frac{1}{10}$). Dadurch werden die Fehler, welche von einer geringen Erwärmung des Auerstrumpfes durch die Strahlen der Bogenlampe herrühren, außerordentlich herabgemindert. Außerdem habe ich die Versuche bei verschiedenen Winkeln ASP wiederholt. Die mitgeteilte Versuchsreihe bezieht sich auf einen Winkel ASP von ca. 45° , doch haben die mit Winkeln von 90° und 120° beobachteten Reihen mit geringen Abweichungen die gleichen Resultate ergeben.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche zugleich auch die „schwarzen“ Temperaturen für die untersuchten Strumpfstellen im Blau und Rot enthält, wie sie bei abgenommenem Zugglas an dem normal leuchtenden Brenner beobachtet wurden. Man erkennt, daß sich im Roten das diffuse Reflexionsvermögen des heißen Strumpfes von dem des kalten nicht sehr unterscheidet. Für den Thorstrumpf und den Degeastrumpf ist dasselbe bei hoher Temperatur etwas größer als bei tiefer. Für die Glühkörper mit höherem Cergehalt dagegen ergibt sich das Umgekehrte. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich das Reflexionsvermögen

des heißen Glühstrumpfes mit steigendem Cergehalt im Rot allmählich vermindert.

Bedeutend stärker ist der Einfluß der Temperatur auf das Reflexionsvermögen der cerhaltigen Strümpfe im Blau. Nur der Strumpf aus reinem Thoriumoxyd zeigt in heißem Zustand auch für blaues Licht noch beinahe dasselbe Reflexionsvermögen wie im kalten, dagegen vermindert sich das Reflexionsvermögen der cerhaltigen Strümpfe im Glühzustand auf etwa ein Drittel des für Zimmertemperatur geltenden Wertes.¹⁾ Es erscheint zuerst sonderbar, daß sich bei den cerhaltigen Strümpfen der Einfluß des verschiedenen Cergehalts nicht stärker geltend macht. Offenbar wirken jedoch hier zwei Ursachen zusammen, welche das Reflexionsvermögen der Glühkörper in entgegengesetztem Sinne beeinflussen, nämlich Vermehrung des Cergehaltes und Erniedrigung der Glühtemperatur. Die Auerstrümpfe mit geringem Cergehalt erwärmen sich nämlich in der gleichen Bunsenflamme auf eine sehr viel höhere Temperatur als diejenigen, welche viel Cer enthalten, infolgedessen im ultraroten Spektralgebiet höhere Emissionsvermögen aufweisen und sich entsprechend stärker

1) Die hier beschriebenen Versuche lassen sich leicht einem größeren Auditorium vorführen, wenn man das optische Pyrometer *P* entfernt und den beleuchteten Fleck des Auerstrumpfes mit Hilfe eines Hohlspiegels oder einer Linse auf einen weißen Schirm projiziert. Bei Einschaltung eines roten Glases in den Strahlengang zwischen Strumpf und Projektionsschirm beobachtet man, daß das Anstecken und Auslöschen des Auerbrenners auf die Helligkeit des roten Fleckes auf dem Projektionsschirm kaum einen merklichen Einfluß ausübt. Ersetzt man dagegen das rote Glas durch einen geeigneten Blaufilter, z. B. einen Glästrog mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, so sinkt die Helligkeit des blauen Fleckes auf dem Projektionsschirm beim Anstecken des Brenners auf etwa $\frac{1}{3}$ des früheren Wertes. Der Unterschied in dem Reflexionsvermögen des heißen und kalten Strumpfes im Blau tritt noch viel stärker hervor, wenn man statt des gewöhnlichen Projektionsschirmes einen solchen aus Baryumplatincyandrid verwendet, da auf diesen Schirm hauptsächlich die Strahlen von kleiner Wellenlänge einwirken, für welche der Strumpf in heißem Zustand sehr schwarz ist. Beim Anstecken des Brenners beobachtet man mit Blaufilter eine Verminderung der Helligkeit des Baryumplatincyandridschirmes auf ca. $\frac{1}{6}$ des Anfangswertes. Daß es sich hierbei nicht um ultraviolette, sondern vorwiegend um sichtbare Strahlen handelt, kann durch Einschalten einer 0,3 mm dicken Glimmerplatte in den Strahlengang gezeigt werden, welche die Erscheinung nicht wesentlich beeinflußt.

durch Strahlung abkühlen. Ein Degeastrumpf ist z. B. trotz seines geringen Cergehaltes von weniger als 1 Proz. wegen seiner hohen Glühtemperatur im Blau fast ebenso schwarz wie ein Glühstrumpf, welcher mehr als 2 Proz. Cer enthält, aber eine entsprechend niedrigere Glühtemperatur besitzt.

Anders liegt die Sache im Rot. Auch hier ist eine Zunahme des Emissionsvermögens mit steigender Temperatur bei den stark cerhaltigen Strümpfen vorhanden, aber diese Veränderung tritt gegenüber dem Einfluß, welchen der verschiedene Cergehalt ausübt, in dem Bereiche der hohen Temperaturen mehr in den Hintergrund. So kommt es, daß die „schwarze“ Temperatur der untersuchten Glühstrümpfe mit wachsendem Cergehalt im Blau sehr rasch abnimmt, im Rot sich aber nur wenig ändert.

Zusammensetzung der Strümpfe		0,00 Ce ₂ O ₃	1,00 ThO ₂	0,008 Ce ₂ O ₃	0,992 ThO ₂	0,02 Ce ₂ O ₃	0,98 ThO ₂	0,03 Ce ₂ O ₃	0,97 ThO ₂	0,05 Ce ₂ O ₃	0,95 ThO ₂
„Schwarze“ Temperatur	Rot $\lambda = 0,65 \mu$	—	1819°	1303°	1293°	1285°					
	Blau $\lambda = 0,46 \mu$	—	1524	1460	1420	1375					
Reflexionsvermögen des heißen Strumpfes dividiert durch das Reflexionsvermögen des kalten	Rot	1,15	1,02	0,98	0,93	0,79					
	Blau	0,98	0,37	0,36	0,33	0,30					
Emissionsvermögen (angenähert)	Rot	0,03	0,18	0,22	0,26	0,37					
	Blau	0,22	0,70	0,71	0,74	0,76					
Wahre Temperatur	Rot	—	1556°	1491°	1487°	1401°					
	Blau	—	1561	1503	1448	1399					

Will man aus den hier beobachteten Änderungen des Reflexionsvermögens bei dem Übergang aus dem kalten in den heißen Zustand angenäherte Werte für das Emissionsvermögen der Glühstrümpfe berechnen, so ist hierzu noch die Kenntnis

ihres diffusen Reflexionsvermögens und ihrer diffusen Durchlässigkeit in kaltem Zustand erforderlich. Genaue Messungen sind hier freilich weder ausführbar, noch würden sie in Anbetracht der individuellen Verschiedenheit der einzelnen Strumpfexemplare von großem Interesse sein. Durch einen einfachen Versuch habe ich mich jedoch davon überzeugt, daß die diffuse Helligkeit der Fäden eines kalten Auerstrumpfes im reflektierten Licht etwa zwei Drittel von derjenigen eines gleich beleuchteten undurchsichtigen Gipsfadens beträgt. Berücksichtigt man ferner, daß der Degeastrumpffaden etwa halb so viel hindurchläßt als er reflektiert, so ist hiernach das Emissionsvermögen eines Strumpffadens angenähert dasselbe wie dasjenige eines undurchsichtigen Gipsschirmes. Ein solcher reflektiert nach Zöllner ungefähr 80 Proz. der auffallenden Strahlung¹⁾; der Rest wird absorbiert. Wir werden so zu dem Schluß geführt, daß das Emissionsvermögen des kalten Degeastrumpffadens im Rot und Blau etwa 0,2 ist. Im heißen Zustand vermindert sich aber das diffus zerstreute Licht auf 0,37 des Anfangswertes im Blau und vermehrt sich auf das 1,02fache im Rot. Es beträgt also dann im Blau 30 Proz., im Rot 82 Proz. der auffallenden Strahlung. Das Emissionsvermögen des heißen Degeastrumpffadens berechnet sich hiernach zu 0,7 im Blau und zu 0,18 im Rot. Für den glühenden Strumpf, bei welchem stets zwei Gewebeschichten hintereinander strahlen, ist das Emissionsvermögen zweifellos noch etwas höher, was mit meinen früheren Angaben gut übereinstimmt.

In der vorstehenden Tabelle sind die so berechneten Emissionsvermögen im Blau und Rot sowie die wahren Temperaturen, welche sich mit Hilfe dieser Werte und der „schwarzen“ Temperaturen berechnen lassen, angegeben. Bei den Emissionsvermögen handelt es sich natürlich nur um angenäherte Werte, da ihre Herleitung aus der beobachteten Änderung des Reflexionsvermögens mit erheblichen Ungenauigkeiten behaftet ist und mehr eine Schätzung als eine Messung

1) Zöllner (Photometr. Untersuchungen, Leipzig 1865) fand die Albedo von weißem Papier gleich 0,7. Nach meinen Beobachtungen reflektiert ein Gipsschirm ungefähr $\frac{1}{2}$ mehr als weißes Papier und angenähert ebenso viel, wie frischer Schnee, dessen Albedo Zöllner zu 0,78 angibt.

genannt zu werden verdient. Dies gilt besonders von den sehr kleinen Emissionsvermögen im Rot. Da jedoch, wie bereits oben bemerkt wurde, die Fehler in der Bestimmung der Emissionsvermögen kaum größer sind als die Verschiedenheit der einzelnen Strumpfexemplare, welche als gleich in den Handel gebracht werden, so würde eine größere Genauigkeit hier wenig Nutzen bringen. Sehr viel genauer als die Emissionsvermögen sind natürlich die wahren Temperaturen. Die ziemlich gute Übereinstimmung dieser wahren Temperaturen im Blau und Rot liefert immerhin eine Probe auf die angenäherte Richtigkeit der Emissionsvermögen.

Bei Anwendung des Zugglases erhält man bei gleich sorgfältiger Regulierung der Gas- und Luftzuführung um 20–30° höhere Werte der „schwarzen“ Temperatur. Die Erhöhung der wahren Temperatur ist voraussichtlich etwas geringer, da man mit einer weiteren Zunahme des Emissionsvermögens mit wachsender Temperatur der Strümpfe zu rechnen hat.

Aus den mitgeteilten „schwarzen“ Temperaturen geht hervor, daß die Lichtwirkung des Degeastrumpfes diejenige der anderen Glühkörper mit höherem Cergehalt im Blau erheblich, im Rot merklich übertrifft. Man darf jedoch hieraus noch nicht den Schluß ziehen, daß ein höherer Cergehalt als 0,8 Proz. unter allen Umständen auf die Lichtemission nachteilig wirken müsse, da außer dem Cergehalt auch die Dichte des Gewebes und die Fadendicke das Emissionsvermögen beeinflussen. Für verschiedenartige Gewebe ist das Optimum der Lichtwirkung voraussichtlich bei etwas verschiedenem Cergehalt zu erwarten. Vermutlich wird man bei geringerer Fadendicke des Gewebes etwas höheren Cergehalt anwenden müssen, um dasselbe Emissionsvermögen zu erzielen.

(Eingegangen 4. Mai 1906.)

**10. Über die Energieentwicklung
und den scheinbaren Widerstand des elektrischen
Funkens; von John Koch.**

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen¹⁾ eine Untersuchung über den elektrischen Funken veröffentlicht. Aus Bestimmungen über die Restpotentiale bei kontinuierlichen Kondensatorentladungen durch verschiedene Widerstände im Schließungsbogen berechnete ich die Charakteristiken des Funkens, die mit denjenigen für den stationären Zustand übereinstimmten. Diese ließen sich gut durch den Ausdruck

$$V = a + \frac{b}{i}$$

ansdrücken, wo i und V die Stromstärke und die Spannungsdifferenz der Elektroden, a und b Funktionen der Bogenlänge bedeuteten. Dies gestattete eine approximative Berechnung der Energieentwicklung und des scheinbaren Widerstandes des Funkens für den betreffenden Fall. Durch Einführen des Ausdruckes für die Energieentwicklung hat Hr. Heydweiller²⁾ neulich der Thomson-Kirchhoffschen Differentialgleichung der Kondensatorentladung eine allgemeinere Form gegeben, und unter anderen meine Resultate bestätigen können. Nur in einem Punkte konnte Hr. Heydweiller sich nicht mit meinen Ausführungen einverstanden erklären, nämlich betreffs des scheinbaren Widerstandes des Funkens. Wie aus dem folgenden ersichtlich, muß dies ganz einfach auf einem kleinen Mißverständnis beruhen.

In meiner oben erwähnten Arbeit (l. c. p. 902) schreibe ich: „Die oben angeführten Messungen geben uns auch ein wenigstens ungefähres Maß für den scheinbaren Widerstand des Funkens in diesem Falle;“ und was ich unter dem *scheinbaren* Widerstande verstehe, findet sich sowohl auf p. 903 als auch früher auf p. 867 angegeben: der *scheinbare* Widerstand (R)

1) J. Koch, Ann. d. Phys. 15. p. 865. 1904.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 649. 1906.

ist gleich der Spannungsdifferenz (V) der Elektroden dividiert durch die entsprechende Stromstärke (i), also

$$R = \frac{V}{i},$$

oder

$$R = \frac{a}{i} + \frac{b}{i^2} \quad (\text{vgl. oben}).$$

Es ist also ohne weiteres klar, daß R mit der Stromstärke, also während der Entladung, variieren muß. Die beiden R -Werte, R_k und $R_{\min.}$, die ich berechnet habe, entsprechen der kleinsten bez. der größten Stromstärke (betreffs der Berechnung derselben verweise ich auf meine frühere Arbeit l. c. p. 903) und sind also die ungefähren Grenzen, zwischen denen der scheinbare Widerstand des Funkens während einer Entladung schwankt. Dagegen habe ich keine Berechnungen über den Ohmschen Leitungswiderstand im Funken angestellt und zwar aus dem Grunde, weil im vorliegenden Fall das Ohmsche Gesetz auch im weiteren Sinne kaum für die ganze Funkenstrecke gültig angesehen werden kann, wie Stark¹⁾ das gezeigt hat.

Die in der Zeit dt entwickelte Energie des Funkens läßt sich nun folgendermaßen ausdrücken:

$$df = V i dt.$$

Wieviel von dieser Energie in Joulesche Stromwärme, in Erwärmung der Elektroden etc. umgesetzt wird, darüber habe ich mich in meiner obengenannten Arbeit gar nicht geäußert. Durch Anwendung des obenstehenden Ausdruckes fand Hr. Heydweiller eine so gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wie man in Anbetracht der sehr großen theoretischen und experimentellen Schwierigkeiten nur verlangen kann. Gemäß der Definition von R kann man indessen ebenso gut schreiben:

$$df = R i^2 dt,$$

wo R , ebenso wie V , eine Funktion von i ist.

Wäre es also durchaus unmöglich, daß der scheinbare Widerstand R so enormen Änderungen, wie ich sie berechnet, trotz der verhältnismäßig unbedeutenden Schwankungen der

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 932. 1902.

Energieentwicklung unterworfen sein könnte, so wären wir auch nicht berechtigt, den Ausdruck *Vidt* in die Differentialgleichung einzuführen. Das hat Hr. Heydweiller indessen für angängig befunden, weshalb auch der scheinbare Widerstand auf die Weise variieren kann, wie ich es berechnet.

Daß bei oszillierenden Entladungen die Verhältnisse sich ganz anders gestalten können, habe ich bereits früher hervorgehoben. In diesem Fall sind ja die Stromstärken gewöhnlich viel größer, weshalb die Widerstandsgrenzen um so viel kleiner sein müssen, auch wenn die Funkenkonstanten a und b dieselben wären wie bei Entladung durch große Zuleitungswiderstände. Daß dieses dagegen der Fall wäre, fällt mir schwer ohne weiteres einzusehen. Je nachdem man es mit einem Lichtbogenfunken oder Glimmstromfunken zu tun hat, müßte man wohl verschiedene Konstanten haben; bei stationärem Zustand hat man jedenfalls wesentlich verschiedene Charakteristiken. Sollte bei einer Entladung sowohl der Glimmstrom als der Lichtbogen im Funken auftreten, so scheint mir die Frage noch komplizierter zu sein. Sofern ich auch Hrn. Heydweiller recht verstanden, hat er auch niedrigere Werte für die Funkenkonstanten bei oszillierender Entladung gefunden als bei kontinuierlicher. Die oben erwähnten Widerstandsgrenzen würden dadurch nur noch mehr verringert werden.

Man hat auf verschiedene Weise einen Durchschnittswert für den Funkenwiderstand bei oszillierender Entladung zu bestimmen versucht. Hier mag es genügen, nur ein paar Fälle anzuführen. Hr. Heydweiller¹⁾ berechnete den Funkenwiderstand (R) aus der Thomsonschen Formel für die Schwingungsdauer:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{p \cdot c}{1 - \frac{r^2 \cdot c}{4p}}},$$

wo p und c die Selbstinduktion und Kapazität der Leitung sind; r stellte die Summe der Widerstände in der Leitung (w) und im Funken (R) dar. Es ist ohne weiteres klar, daß dieses R einen gewissen Durchschnittswert für den scheinbaren Funkenwiderstand bezeichnet. In einem gegebenen Fall fand Hr. Heydweiller $R = 26$ Ohm (ungefähr).

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 43. p. 340. 1891.

Hr. Lindemann¹⁾ berechnete den „mittleren Funkenwiderstand“ (x) aus der Energieentwicklung (E_F) im Funken. Dieser „mittlere Funkenwiderstand“ wurde definiert durch

$$E_F = E \cdot \frac{x}{x + w},$$

wo E den *totalen* Energieverbrauch im Schließungsbogen und w den in die Leitung eingeschalteten Widerstand bedeutete. Diese Definition läßt sich ja ebenso gut ausdrücken durch die Gleichung

$$\int \xi i^2 dt = x \int i^2 dt,$$

wo ξ der momentane Wert des Funkenwiderstandes ist; x bezeichnet also einen gewissen Durchschnittswert für den scheinbaren Widerstand. Hr. Lindemann fand die Werte für x zwischen ca. 1—3 Ohm, je nach dem Zuleitungswiderstand etc. im Schließungsbogen.

In diesen beiden Beispielen waren die Zuleitungswiderstände klein (< 20 Ohm); der Funke bestand aus einem kurzdauernden Wechselstromlichtbogen. Man kann daher nicht anders als einigermaßen kleine Durchschnittswerte für den scheinbaren Widerstand erwarten. Im Zusammenhang hiermit will ich an die Grenzwerte, R_k und $R_{\min.}$, erinnern, die ich berechnet. Für eine Funkenstrecke von 2 mm und 855 000 Ohm im Schließungsbogen fand ich (vgl. meine Arbeit l. c. p. 903)

$$R_k = 1280000 \text{ Ohm},$$

$$R_{\min.} = 69000 \text{ Ohm},$$

Dank den Messungen Hrn. Heydweillers können wir auch den von Hrn. Lindemann definierten mittleren Funkenwiderstand berechnen. Hr. Heydweiller²⁾ fand nämlich für eine Funkenstrecke von 2 mm und einen Leitungswiderstand von 855 000 Ohm

$$E_F = 0,038 \text{ Joule},$$

$$E = 0,402 \text{ Joule}.$$

1) R. Lindemann, Ann. d. Phys. 12. p. 1031. 1903.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 687. 1906.

woraus wir durch Einsetzen in die Formel erhalten

$$\begin{aligned} x &= 855\,000 \frac{0,038}{0,402 - 0,038} \\ &= 89\,000 \text{ Ohm (ungef.)}, \end{aligned}$$

was ja vortrefflich mit meinem Ergebnis übereinstimmt. Noch ein Beispiel sei angeführt. Hr. Heydweiller fand für eine Funkenstrecke von 2 mm und einen Zuleitungswiderstand von 11,90 Megohm

$$E_F = 0,043 \text{ Joule},$$

$$E = 0,087 \text{ Joule},$$

so daß in diesem Fall

$$x = 11,6 \text{ Megohm}.$$

Die entsprechenden Grenzen für den scheinbaren Funkenwiderstand berechnen sich auf

$$R_k = 13,5 \text{ Megohm},$$

$$R_{\min.} = 6,9 \text{ Megohm}.$$

Ich muß daher auf das entschiedenste an meinem früheren Standpunkt festhalten, daß nämlich der scheinbare Funkenwiderstand bei kontinuierlicher Entladung durch große Zuleitungswiderstände ein höchst bedeutender und von ganz anderer Größenordnung ist als der Durchschnittswert für denselben, wie man ihn für die oszillierenden Entladungen bei kleinem Zuleitungswiderstand im Schließungsbogen berechnet hat.

Upsala, Physik. Institut d. Univ., April 1906.

(Eingegangen 29. April 1906.)

11. *Zur Theorie des Abtropfens. Nachtrag und
weitere Belege;
von Theodor Lohnstein.*

I.

Am Schlusse meiner Arbeit zur Theorie des Abtropfens hatte ich erwähnt, daß ich die daselbst mitgeteilte Tab. 2 inzwischen einer weiteren Durchrechnung unterzogen habe, durch welche eine noch genauere Kenntnis des Ganges der dort eingeführten Funktionen ermöglicht wird. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Meridiankurve des hängenden Tropfens noch für die Werte des Parameters $h = 0,25; 0,6; 0,7; 1,1$ und $1,4$ in der erforderlichen Ausdehnung berechnet wurde. Für einzelne der in der ersten Abhandlung gegebenen Zahlenwerte wurden dadurch kleine Änderungen bedingt. Der Wert des Parameters h , für den der erste Wendepunkt der Kurve mit dem Endpunkt des ersten Quadranten zusammenfällt, ergab sich aus der erneuten Rechnung zu $1,7996$, kann also, wenn man auf drei Stellen nach dem Komma abkürzt, zu $1,800$ angesetzt werden; die zugehörigen Koordinaten $x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$ ändern sich auf $0,6484$ bez. $1,0284$. — Der Wert r/a , der dem absoluten Maximum des hängenden Tropfens entspricht, wurde jetzt zu $2,273$ (anstatt $2,261$), der Ausdruck für das Gewichtsmaximum selbst zu $18,84 \alpha^{1/2} / \sigma^{1/2}$ (anstatt $18,83 \alpha^{1/2} / \sigma^{1/2}$), der zugehörige Wert des Parameters h zu $1,117$ (anstatt $1,124$) und endlich der entsprechende Funktionswert $f(r/a)$ zu $0,933$ (anstatt $0,937$) ermittelt. Man sieht, daß die Änderungen nur unbedeutend sind, und daß somit durch Berechnung noch weiterer Meridiankurven eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit nicht herbeigeführt werden würde.

Wir lassen jetzt die vervollständigte Tab. 2 folgen. Sie ist um eine Kolumne vermehrt, welche das Verhältnis

$$\bar{r} \left(\frac{r}{a} \right) / f \left(\frac{r}{a} \right),$$

d. h. das Verhältniß des „Tropfenmeniskus“ zum abfallenden Tropfen, enthält. Sämtliche Zahlen sind auf drei Stellen nach dem Komma abgerundet.

Tabelle.

$\frac{r}{a}$	V_m	\bar{V}	$f = V_m - \bar{V}$	\bar{V}/f
0,0	1,000	0,000	1,000	0,000
0,1	0,812	0,007	0,805	0,009
0,2	0,769	0,028	0,741	0,038
0,3	0,758	0,050	0,708	0,071
0,4	0,769	0,090	0,679	0,133
0,5	0,785	0,128	0,657	0,195
0,6	0,807	0,164	0,643	0,255
0,7	0,835	0,198	0,637	0,311
0,8	0,864	0,235	0,629	0,374
0,9	0,894	0,271	0,623	0,435
1,0	0,924	0,304	0,620	0,500
1,1	0,953	0,350	0,603	0,581
1,2	0,982	0,364	0,618	0,589
1,3	1,003	0,368	0,635	0,579
1,4	1,015	0,354	0,661	0,536
1,5	1,021	0,383	0,638	0,600
1,6	1,031	0,397	0,634	0,626
1,7	1,036	0,388	0,648	0,599
1,8	1,040	0,368	0,672	0,548
1,9	1,026	0,350	0,676	0,518
2,0	1,013	0,313	0,700	0,447
2,1	0,991	0,206	0,785	0,263
2,2	0,960	0,102	0,858	0,119
2,273	0,933	0,000	0,933	0,000

Zur Ergänzung vorstehender Tabelle dienen folgende Angaben: Für das Intervall von $x=0$ bis $x=0,1$ ist

$$V_m = 1 - 1,139 x^{1/3} + 0,487 x + \frac{1}{3} x^3,$$

$$\bar{V} = \frac{1}{3} x^2,$$

$$f(x) = 1 - 1,139 x^{1/3} + 0,487 x.$$

$$\text{Tropfenvolumen} = r \pi a^2 f\left(\frac{r}{a}\right),$$

$$\text{Kapillaritätskonstante } \alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma \text{ (}\sigma \text{ spez. Gew.)},$$

$$\text{Tropfengewicht} = 2 r \pi \alpha f\left(\frac{r}{a}\right).$$

Den größten Fehler in den Zahlen dieser Tabelle veranschlage ich auf $\pm 0,005$, eine Unsicherheit, die nicht so groß ist, um nicht den numerischen Gang der tabulierten Funktionen noch deutlich hervortreten zu lassen. Bezüglich dieses ist zu bemerken, daß V_m ein Minimum und ein Maximum, \bar{V} zwei einander ziemlich nahe liegende Maxima mit dazwischen liegendem flachem Minimum hat, während f zwei Minima und ein dazwischen liegendes wenig ausgeprägtes Maximum und endlich \bar{V}/f zwei Maxima mit dem zugehörigen ebenfalls flachen Minimum aufweist. Die Zahlen der Kolumne für f , auf die es für die physikalische Praxis am meisten ankommt, sind nach dem Bemerkten mit einer Unsicherheit von noch nicht 1 Proz. behaftet, eine Genauigkeit, die in Anbetracht der mannigfaltigen Fehlerquellen experimenteller Art, die bei der Bestimmung der Kapillaritätskonstanten aus Tropfengewichten mit unterlaufen, durchaus genügend erscheint.

II.

Die schwerwiegendste dieser Fehlerquellen besteht darin, daß eine stillschweigende Voraussetzung unserer Theorie, die unendlich langsame Bildung des Tropfens, in den Versuchen niemals erfüllt sein kann, und zwecks richtiger Würdigung der Versuchsergebnisse früherer Beobachter müssen wir auf diese Fehlerquelle etwas näher eingehen. Der naheliegende Gedanke, den Einfluß der *Geschwindigkeit der Tropfenfolge* auf die Tropfengröße theoretisch zu verfolgen, dürfte allerdings an den mathematischen Schwierigkeiten scheitern, doch finden sich in der Literatur bereits Angaben genug, die eine empirische Beurteilung dieses Einflusses erlauben. So ließ Hagen¹⁾ von demselben Satz kreisförmiger Messingscheibchen Tropfen destillierten Wassers abfallen, die sich in drei Versuchsreihen in Intervallen von $1\frac{1}{2}$, bez. 1 und $\frac{2}{3}$ Sek. aufeinander folgten; setzt man die durchschnittliche Tropfengröße der ersten Versuchsreihe gleich 1, so erhielt Hagen in den drei Reihen die durchschnittlichen Tropfengrößen 1,000; 1,024; 1,045.

Eschbaum²⁾ teilt folgenden Versuch mit:

50 Tropfen Wasser in 80 Sek. ($2r = 6,63$ mm) wiegen

1) E. Hagen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1845.

2) F. Eschbaum, Ber. d. Deutsch. Pharmaz. Gesellsch. p. 98. 1900.

4,909 g; bei 50, 30, 25 Sek. Ausflußzeit wog dieselbe Tropfenzahl 5,0 bez. 5,01 und 5,04 g. Die durchschnittlichen Tropfengrößen verhielten sich in diesen Versuchen also wie 1,000 : 1,019 : 1,021 : 1,027.

Endlich sollen hier noch einige Versuche Quinckes¹⁾ erwähnt werden. Quincke fand: Ein Rohr vom Durchmesser $2r = 2,478$ mm lieferte bei langsamem Tropfen Wassertropfen vom Gewicht 0,0422 g; bei schnellem Tropfen solche vom Gewicht 0,0450 g. Das Verhältniß der Zeitfolgen wird nicht angegeben. Ein Rohr vom Durchmesser 0,493 mm ferner gab bei langsamem Abfluß Tropfen vom Gewicht 0,0097 g, beim schnellen Tropfen solche vom Gewicht 0,0170 g; während sich also die beiden Tropfen im ersten Versuchspaar wie 1 : 1,066 verhalten, finden wir im zweiten Versuchspaar dieses Verhältniß wie 1 : 1,75, d. h. eine ganz erhebliche Ungleichheit der Tropfen.

Mag sich nun auch vielleicht in die Wiedergabe des letzten Versuches seitens des Autors ein Versehen eingeschlichen haben, so lehren doch die angeführten Daten übereinstimmend, daß der Beschleunigung der Tropfenfolge eine erhebliche Vergrößerung der Tropfen entspricht, und wir werden daher nur diejenigen Versuche früherer Untersucher bei der jetzt folgenden Vergleichung unserer Theorie mit der Erfahrung berücksichtigen, bei denen eine relativ langsame Tropfenfolge eingehalten wurde. Ferner werden wir uns auf solche Flüssigkeiten bez. geschmolzene Metalle beschränken, bei denen gleichzeitig Bestimmungen der Kapillaritätskonstanten nach einer anderen Methode vorliegen.

III.

Von besonderer Wichtigkeit für unsere Theorie sind die ausgedehnten Versuche, die J. Traube²⁾ zur Bestimmung von Tropfenmenisken anstellte. Er bediente sich dabei eines ähnlichen Apparates, wie man ihn zur Ermittlung der Reibungskonstante nach dem Vorgange Poiseuilles benutzt. Die Volumina der Tropfenmenisken und Tropfen wurden den zu ihrer Bildung nötigen Zeiten proportional gesetzt, was bei der verwendeten Versuchsanordnung jedenfalls annähernd dem

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 633. 1868.

2) J. Traube, Journ. f. prakt. Chem. 34. p. 515—538. 1886.



Vorgang entsprach. Zur Untersuchung gelangten wässrige Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren. Es ist im Wesen der Versuchsanordnung begründet, daß sämtliche beobachteten Tropfen sich sehr langsam bilden mußten, so daß hier die besprochene Fehlerquelle wohl ganz zu vernachlässigen ist. Die Versuche wurden angestellt an zwei Abtropfflächen von den Durchmessern $2r = 6,05$ mm und $2r = 4,0$ mm.

In den nachstehenden Tabellen, in denen die Kolumne a^2 aus Traubescen Steighöhenversuchen unter der Annahme des Randwinkels $\vartheta = 0$ gewonnen ist, sind die Ergebnisse dieser Versuche und ihrer Vergleichung mit der theoretischen Berechnung niedergelegt.

1. Methylalkohol.

 $2r = 6,05$ mm.

Proz.-Geb. d. Lösung	a^2	$\frac{r}{a}$	V_n	f	\bar{V}	\bar{V}/f ber.	\bar{V}/f beob.
20	9,908	0,961	0,912	0,621	0,291	0,469	0,487
40	8,040	1,067	0,944	0,608	0,336	0,553	0,514
60	7,106	1,135	0,963	0,608	0,355	0,584	0,557
80	6,432	1,193	0,980	0,617	0,363	0,588	0,568

 $2r = 4,0$ mm.

20	9,908	0,635	0,816	0,641	0,175	0,278	0,296
40	8,040	0,705	0,836	0,637	0,199	0,313	0,369
60	7,106	0,750	0,850	0,633	0,217	0,343	0,393
80	6,432	0,789	0,861	0,630	0,231	0,367	0,401

2. Äthylalkohol.

 $2r = 6,05$ mm.

20	8,04	1,067	0,943	0,607	0,336	0,553	0,519
40	6,493	1,187	0,978	0,616	0,362	0,588	0,565
60	6,135	1,221	0,987	0,622	0,365	0,587	0,579
80	5,977	1,237	0,990	0,624	0,366	0,587	0,615

 $2r = 4,0$ mm.

20	8,04	0,705	0,836	0,637	0,199	0,313	0,349
40	6,493	0,788	0,859	0,630	0,229	0,364	0,426
60	6,135	0,807	0,868	0,628	0,240	0,382	0,413
80	5,977	0,818	0,875	0,627	0,248	0,396	0,373

3. Propylalkohol.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

Proz.-Geh. d. Lösung	a^2	$\frac{r}{a}$	V_m	f	\bar{V}	V/f ber.	\bar{V}/f beob.
10	7,129	1,134	0,963	0,608	0,355	0,584	0,518
80	5,522	1,287	0,999	0,633	0,366	0,578	0,563
50	5,610	1,277	0,998	0,631	0,367	0,582	0,563

 $2r = 4,0 \text{ mm.}$

10	7,129	0,749	0,849	0,633	0,216	0,341	0,361
80	5,522	0,851	0,879	0,626	0,253	0,404	0,404
50	5,610	0,844	0,877	0,626	0,251	0,401	0,485

4. Isobutylalkohol.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

4	7,125	1,117	0,957	0,606	0,351	0,579	0,579
8	5,202	1,325	1,006	0,641	0,365	0,569	0,622

 $2r = 4,0 \text{ mm.}$

4	7,125	0,739	0,846	0,626	0,220	0,351	0,398
8	5,202	0,875	0,897	0,624	0,273	0,438	0,509

5. Isoamylalkohol.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

1	8,129	1,061	0,941	0,608	0,333	0,548	0,505
2	6,126	1,222	0,987	0,622	0,365	0,587	0,578

 $2r = 4,0 \text{ mm.}$

1	8,129	0,702	0,836	0,637	0,199	0,313	0,370
2	6,126	0,808	0,866	0,629	0,237	0,377	0,418

6. Ameisensäure.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

10	12,658	0,850	0,879	0,626	0,253	0,404	0,421
30	10,597	0,931	0,903	0,622	0,281	0,452	0,490
50	9,208	0,997	0,923	0,620	0,303	0,489	0,492
100	6,265	1,206	0,983	0,619	0,364	0,588	0,588

7. Essigsäure.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

Proz.-Geh. d. Lösung	a^3	$\frac{r}{a}$	V_m	f	\bar{V}	\bar{V}/f ber.	\bar{V}/f beob.
10	11,039	0,921	0,900	0,621	0,279	0,449	0,481
30	8,624	1,030	0,933	0,612	0,321	0,524	0,549
50	7,458	1,108	0,955	0,604	0,351	0,581	0,575
70	6,559	1,181	0,976	0,615	0,361	0,587	0,577
100	5,265	1,318	1,005	0,640	0,365	0,570	0,634

8. Propionsäure.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

10	9,003	1,008	0,926	0,615	0,311	0,505	0,521
30	6,925	1,150	0,967	0,610	0,357	0,585	0,564
50	6,406	1,195	0,981	0,617	0,364	0,590	0,618

9. Buttersäure.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

10	6,236	1,211	0,984	0,620	0,364	0,587	0,593
30	5,719	1,265	0,996	0,630	0,366	0,581	0,628
50	5,761	1,26	0,995	0,628	0,367	0,584	0,600

10. Isobuttersäure.

 $2r = 6,05 \text{ mm.}$

10	5,936	1,241	0,991	0,625	0,366	0,586	0,598
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Um die Beweiskraft der in vorstehenden Tabellen niedergelegten Versuche zu würdigen, hat man zu berücksichtigen, daß die bei letzteren angewandte Methode der Beobachtung einer besonders großen Schärfe nicht fähig war. So ist die von Traube bei der 40proz. Methylalkohollösung an der Tropffläche vom Durchmesser 6,05 mm gefundene Zahl 0,514 als Mittelwert aus einer Anzahl von Einzelversuchen gewonnen, deren Ergebnisse zwischen $\bar{V}/f=0,44$ und $\bar{V}/f=0,56$ schwanken; bei dem entsprechenden Versuche an der kleineren Tropffläche, dessen Mittelzahl 0,369 ist, variieren die zu diesem führenden Einzelzahlen von 0,29 bis 0,45. In Anbetracht dieser immerhin nicht unerheblichen Unsicherheit, mit der die auf die Tropfenmenisken bezüglichen Versuchszahlen Traubes behaftet sind, wird man die Übereinstimmung zwischen den Versuchen und der hier aufgestellten Theorie gewiß als eine durchaus befriedigende anerkennen; wenigstens halten sich die Differenzen

überall innerhalb der Größenordnung des wahrscheinlichen Beobachtungsfehlers.

IV.

In einer weiteren Reihe von Versuchen ermittelte Traube¹⁾ mit dem erwähnten Apparat lediglich die Tropfengröße für die Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren. Er verfuhr so, daß er ein bestimmtes Volumen, 7,96 ccm, unter einer konstanten Druckhöhe ausfließen ließ und die auf dieses Volumen entfallenden Tropfen zählte. Seine Beobachtungen erstreckten sich auf drei Tropfflächen mit den Durchmessern $2r = 6,05$ mm, $2r = 4,0$ mm und $2r = 2,5$ mm. Da für eine Flüssigkeit bei der getroffenen Versuchsanordnung die zum Ausfließen des Volumens 7,96 ccm erforderliche Zeit in allen drei Fällen die gleiche war, die Zahl der Tropfen aber mit abnehmender Abtropffläche zunimmt, so mußte die Tropfgeschwindigkeit in den beiden letzten Fällen eine erheblich größere sein als im ersten, und sich demnach auch die hieraus entspringende Fehlerquelle entsprechend stärker bemerkbar machen.²⁾ In der Tat lieferte auch die Berechnung sämtlicher mit den kleineren Tropfflächen angestellter Versuche ausgesprochen zu große Werte für die Kapillaritätskonstanten. Wir verzichten daher auf ihre Wiedergabe und beschränken uns lediglich auf die Verwertung der der Tropffläche $2r = 6,05$ mm zugehörigen Versuche.

1. Äthylalkohol.

Prozentgehalt der Lösung	Spezifisches Gewicht	Zahl der Tropfen auf 7,96 cm ³	Daraus ber. $a^3 f \left(\frac{r}{a} \right)$	Daraus ber. a^3	a^3 aus Steighöhen	$a = \sqrt[3]{a^3}$ aus Tropfen	$a = \sqrt[3]{a^3}$ aus Steighöhen
99,85	0,7906	232	3,61	5,75	5,679	2,27	2,24
20	0,969	169	4,96	8,172	8,04	3,96	3,90
40	0,9355	209,5	3,997	6,500	6,493	3,04	3,04
60	0,8918	215,5	3,886	6,247	6,185	2,79	2,78
80	0,8424	222	3,773	6,026	5,977	2,54	2,52

1) J. Traube, Journ. f. prakt. Chem. 34. p. 304—306. 1886.

2) Unsere in dem vorigen Aufsatz angesprochene Vermutung über den Grund dieser Abweichungen in dem speziellen Falle des Wassers ist daher in dem obigen Sinne zu berichtigen.

2. Propylalkohol.

Prozentgehalt der Lösung	Spezifisches Gewicht ρ	Zahl der Tropfen auf 7,96 cm ³	Daraus ber. $a^3 f \left(\frac{r}{a} \right)$	Daraus ber. a^3	a^3 aus Steighöhen	$\alpha = \frac{1}{3} a^3 s$ aus Tropfen	$\alpha = \frac{1}{3} a^3 s$ aus Steighöhen
10	0,9840	188	4,454	7,35	7,129	3,62	3,51
30	0,9510	246	8,405	5,86	5,522	2,55	2,68
50	0,9141	289	3,504	5,56	5,610	2,54	2,56
70	0,8697	232	8,61	5,75	5,777	2,50	2,51

3. Isobutylalkohol.

100	0,8029	235	8,564	5,67	5,709	2,28	2,29
4	0,9922	188,5	4,442	7,83	7,125	3,64	3,54
8	0,9869	250,5	3,844	5,209	5,202	2,57	2,57

4. Isoamylalkohol.

100	0,8121	232	3,61	5,75	5,948	2,34	2,42
1	0,9967	166	5,046	8,27	8,129	4,12	4,05
2,5	0,9946	230,5	3,633	5,79	5,693	2,88	2,88

5. Ameisensäure.

10	1,0168	107,5	7,792	12,45	12,658	6,33	6,48
30	1,0700	128,75	6,508	10,47	10,597	5,60	5,67
50	1,1159	149	5,621	9,12	9,208	5,29	5,34

6. Essigsäure.

10	1,0125	125	6,10	10,79	11,039	5,46	5,59
30	1,0379	160	5,235	8,552	8,624	4,44	4,48
50	1,0576	182,5	4,589	7,598	7,458	4,02	3,94
70	1,0689	205	4,085	6,631	6,559	3,54	3,51

7. Propionsäure.

10	1,0075	152	5,51	8,96	9,008	4,51	4,58
30	1,0214	196	4,273	7,005	6,925	3,58	3,54
50	1,0267	212	3,951	6,393	6,406	3,28	3,29

8. Buttersäure.

10	1,0036	214	3,914	6,313	6,236	3,17	3,13
30	1,0047	234	3,579	5,688	5,719	2,86	2,87
50	1,0008	235	3,564	5,674	5,761	2,84	2,88

9. Isobuttersäure.

Prozentgehalt der Lösung	Spezifisches Gewicht ρ	Zahl der Tropfen auf 7,96 cm ²	Daraus ber. $a^2 f \left(\frac{r}{a} \right)$	Daraus ber. a^2	a^2 aus Steighöhen	$a = \frac{1}{2} a^2 \rho$ aus Tropfen	$a = \frac{1}{2} a^2 \rho$ aus Steighöhen
5	1,0006	173	4,843	7,99	7,911	4,00	3,96
10	1,0035	227	3,690	5,894	5,936	2,96	2,98
15	1,0089	237	3,534	5,61	5,690	2,82	2,86
20	1,0037	243	3,447	5,445	5,512	2,73	2,76

10. Isovaleriansäure.

2	0,9987	177	4,731	7,82	7,73	3,90	3,86
4	0,9991	225	3,723	5,956	5,982	2,98	2,99

Das Ergebnis der vorstehenden Versuchsreihen ist, wie man sieht, ein für unsere Theorie sehr günstiges; die aus den Versuchen mit Hilfe unserer Tabelle berechneten Kapillaritätskonstanten stimmen innerhalb der durch die Beobachtungsfehler gegebenen Grenzen durchaus mit den durch die Steighöhenmethode gewonnenen Werten überein.

V.

Wir wollen im Anschluß hieran noch die Versuche einiger anderer Forscher zur Berechnung von Kapillaritätskonstanten verwerten.

Hagen gibt in der schon oben erwähnten Abhandlung eine Tabelle für destilliertes Wasser, das er von kreisrunden Messingscheibchen in Intervallen von $1\frac{1}{2}$ Sek. abtropfen ließ; wir haben die dort in Pariser Linien und Grangewichten angegebenen Zahlen mit Hilfe der Relationen $1'' = 2,256$ mm und 1 Gran = $0,06168$ g auf modernes Maß umgerechnet und dadurch folgende Tabelle erhalten, in der G das Gewicht des einzelnen Tropfens bedeutet.

$2r$ (Linien)	r (Millimeter)	$G/2r\pi$ (Gran)	$G/2r\pi$ mg	$f \left(\frac{r}{a} \right)$	a
0,62	0,700	0,208	5,689	0,751	7,58
0,88	0,993	0,206	5,634	0,723	7,79
1,20	1,354	0,194	5,305	0,694	7,64
1,70	1,918	0,187	5,113	0,659	7,76
2,42	2,730	0,182	4,978	0,638	7,80

Hier wären die ebenfalls oben erwähnten Versuche Quinckes an Wasser anzuschließen. Quincke fand bei langsamem Tropfen (ohne Angabe des Zeitintervalles):

$$1. \quad 2r = 2,478 \text{ mm}, \quad G = 0,0422 \text{ g},$$

daraus

$$G/2r\pi = 5,428 \text{ mg/mm.}$$

Wir finden damit

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,705 \quad \text{und} \quad \alpha = 7,69 \text{ mg/mm.}$$

$$2. \quad 2r = 0,493 \text{ mm}, \quad G = 0,0097 \text{ g};$$

daraus

$$G/2r\pi = 6,259 \text{ mg/mm.}$$

Wir finden damit

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = 0,849 \quad \text{und} \quad \alpha = 7,38 \text{ mg/mm.}$$

Quincke¹⁾ hat ferner einige Tropfenversuche mit *Brom* (spezifisches Gewicht = 3,18) angestellt und durch gleichzeitige Steighöhenbestimmungen kontrolliert; er findet:

$$1. \quad 2r = 0,8407 \text{ mm}, \quad G = 0,0088 \text{ g}, \quad G/2r\pi = 3,335 \text{ mg/mm.}$$

$$2. \quad 2r = 0,6998 \text{ mm}, \quad G = 0,00744 \text{ g}, \quad G/2r\pi = 3,385 \text{ mg/mm.}$$

$$3. \quad 2r = 0,4934 \text{ mm}, \quad G = 0,0053 \text{ g}, \quad G/2r\pi = 3,420 \text{ mg/mm.}$$

Wir finden daraus

$$1. \quad f = 0,722, \quad a^3 = 2,902 \text{ mm}^3, \quad \alpha = 4,614 \text{ mg/mm},$$

$$2. \quad f = 0,738, \quad a^3 = 2,883 \text{ mm}^3, \quad \alpha = 4,584 \text{ mg/mm},$$

$$3. \quad f = 0,774, \quad a^3 = 2,778 \text{ mm}^3, \quad \alpha = 4,416 \text{ mg/mm},$$

Im Mittel ergaben also diese Versuche $a^3 = 2,854 \text{ mm}^3$, während Quincke in zwei Steighöhenversuchen $a^3 = 2,712$ und $a^3 = 2,943$, im Mittel also $a^3 = 2,828 \text{ mm}^3$ erhielt.

Zum Schluß sollen noch die Bestimmungen Quinckes an einigen geschmolzenen Metallen, die von Siedentopf²⁾ später nach der Methode der ruhenden Tropfen aufgenommen wurden, neu berechnet werden. Es handelt sich um Zinn, Kadmium, Blei und Wismut. Die Tabellen, in denen wir die Versuchsdaten Quinckes mit unserer ergänzenden Berechnung wiedergeben, bedürfen nach dem Früheren keiner Erläuterung mehr.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 636. 1868.

2) H. Siedentopf, Wied. Ann. 61. p. 235. 1897.

1. Zinn. ($s_{\text{Zn}} = 7,144$ nach Quincke.)

$2r$ (mm)	G (Gramm)	$G/2r\pi$ (Milligramm)	$f\left(\frac{r}{a}\right)$	$\alpha = \frac{1}{2}a^3s$
0,665	0,1200	57,41	0,834	63,85
0,642	0,1245	61,69	0,840	73,48
0,549	0,0976	56,52	0,851	66,50
0,470	0,0800	54,25	0,861	62,39
0,437	0,0900	65,39	0,874	74,99
0,395	0,0720	58,08	0,879	65,98
0,311	0,0640	65,62	0,897	73,25

Als Mittelwert finden wir $\alpha = 69,42$ mg/mm.

2. Kadmium.

Hier gibt Quincke die Einzelzahlen wohl infolge eines Versehens nicht an; in der Tabelle auf p. 642 (l. c.) findet sich nur für α im Sinne Quinckes, d. h. den Mittelwert des Quotienten $G/2r\pi$, die Zahl 70,65 mg angeführt. Da zu den Versuchen vermutlich Röhren von ähnlichem Kaliber wie bei den anderen Metallen benutzt sind, so haben wir als Zahlenwert des Faktors $f(r/a)$ die wohl nahe zutreffende Mittelzahl 0,85 zugrunde gelegt. Es ergab sich in dieser Weise

$$\alpha = 83,1 \text{ mg/mm.}$$

3. Blei. ($s_{\text{Pb}} = 10,952$ nach Quincke.)

$2r$	G	$G/2r\pi$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$	α
0,579	0,0840	46,17	0,815	56,66
0,543	0,0754	44,20	0,819	53,96
0,288	0,0422	46,61	0,876	53,26

Mittelwert: $\alpha = 54,63$ mg/mm.

4. Wismut. ($s_{\text{W}} = 9,709$ nach Quincke.)

$2r$	G	$G/2r\pi$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$	α
0,8650	0,1150	42,31	0,782	54,11
0,5265	0,0598	36,16	0,817	44,32
0,4238	0,0500	37,57	0,839	44,74
0,3609	0,0450	39,69	0,855	46,39

Mittelwert: $\alpha = 47,39$ mg/mm.

Siedentopf findet der Reihe nach für Zinn, *Kadmium*, *Blei*¹⁾ und *Wismut* bei den betreffenden Schmelztemperaturen die Werte $\alpha = 62,43$; $84,85$; $53,98$; $43,02$ mg/mm. Die Übereinstimmung ist immerhin noch eine leidliche.

Alles in allem glauben wir durch das beigebrachte Versuchsmaterial unsere Theorie der Tropfenbildung ausreichend begründet zu haben. Mit Benutzung der oben (p. 607) gegebenen Tabelle wird man daher künftig die Tropfenmethode in ausgedehnterem Umfang als bisher zur Ermittlung der Kapillaritätskonstanten heranziehen dürfen. Man muß sich dabei allerdings stets gegenwärtig halten, daß die entwickelte statische Theorie des Abtropfens nur für sehr langsame Tropfenbildung gilt, und daher die Versuche so einrichten, daß die Schnelligkeit der Tropfenfolge ein bestimmtes Maß nicht überschreitet. Als untere Grenze des zulässigen Tropfenintervalles dürften etwa 2 Sek. zu betrachten sein; wenn man sie einhält, wird man auch mit der Tropfenmethode brauchbare Werte für die Kapillaritätskonstanten bekommen.

Berlin, im Mai 1906.

1) Für Blei gibt Siedentopf selbst 51,94 an; aus der von ihm mitgeteilten Zahl $\alpha^2 = 9,778$ und $\rho_{325} = 11,041$ findet man jedoch die im Text gegebene Zahl 53,98, so daß also bei Siedentopf wohl ein Rechenfehler vorliegt.

(Eingegangen 21. Mai 1906.)

**12. Über eine neue Methode
zur Erzeugung von Schwingungsfiguren und
absoluten Bestimmung der Schwingungszahlen;
von S. Mikola.**

Vor einigen Jahren habe ich eine optische Erscheinung beschrieben, welche sich zeigt, wenn weißgestrichene geometrische Drahtfiguren vor einem dunklen Hintergrund rotieren.¹⁾ Eine ähnliche Erscheinung hat auch später Prof. Dr. P. Czermak beschrieben und führte einige Literaturangaben von Beobachtungen an, welche sich auf verwandte Erscheinungen beziehen.²⁾

In meinem Aufsätze habe ich bemerkt, daß es auf Grund dieser Erscheinung möglich ist, die Schwingungszahlen einer Saite zu bestimmen. Seitdem ist es mir gelungen, eine Versuchsmethode zusammenzustellen, welche in der Akustik nicht nur zu Demonstrationszwecken, sondern auch zu wissenschaftlichen und praktischen Messungen benutzt werden kann.

Die Methode erfordert als wichtigsten Apparat eine rotierende Zylinderfläche, welche abwechselnd mit weißen und schwarzen Streifen versehen ist (K, Fig. 1).

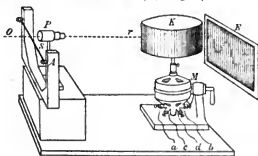


Fig 1.

Rotiert das Streifensystem, so erzeugt es infolge des Nachwirkens ihres Lichteindrucks einen schleierartigen grau-

1) S. Mikola, *Mathematikai és Fizikai Lapok* p. 165. 1902.

2) P. Czermak, *Zeitschr. f. phys.-chem. Unterr.* p. 341. 1904.

weißen Schirm. Auf diesen Schirm kann man ebensogut ein Bild projizieren, wie auf eine weiße Wand.

Projiziert man also die Saite S mit der Projektionslinse P auf das rotierende Streifensystem K , so sieht man eine schwarze Schattenlinie. Diese Linie ist gerade, wenn die Saite ruht. Wird sie aber in Schwingungen gesetzt, so bekommt man bei

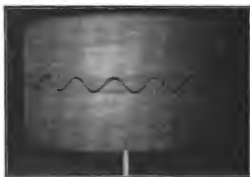


Fig. 2.

passender Rotationsgeschwindigkeit eine Wellenlinie, wie sie aus Fig. 2 ersichtlich ist.

Wie entsteht diese Wellenlinie? Nehmen wir an, daß die schwarze Zylinderfläche nur einen weißen Streifen enthält. Fällt auf diesen das Schattenbild der Saite, so sehen wir einen schwarzen Fleck, dessen Breite nicht größer ist, wie die des Streifens. Bewegt sich der Streifen weiter, so sinkt der Fleck oder steigt entsprechend der Phase, in welcher die Saite schwingt. Kehrt die Saite ihre Bewegung um, so folgt ihr auch der schwarze Fleck.

Auf diese Weise beschreibt er in einer Schwingungsperiode einen Wellenberg und ein Wellental. Infolge der Nachwirkung des Lichteindrucks sehen wir diese Wellenlinie nicht in der Zeit nacheinander beschrieben, sondern es vereinigen sich die einzelnen Lichteindrücke zu einer stehenden Wellenlinie.

Nehmen wir jetzt an, daß auf der schwarzen Zylinderfläche nicht ein, sondern mehrere weiße Streifen sind; nennen

wir ihre Zahl a , und die Tourenzahl der Maschine pro Sekunde sei f : so wechseln die weißen Streifen an jedem Orte

$$N = a \cdot f \text{ mal pro Sekunde.}$$

Wir nennen diese Zahl die *Frequenz* der weißen Streifen. Nehmen wir weiter an, daß die Frequenz der weißen Streifen so groß ist wie die Schwingungszahl (n) der Saite, daß also

$$N = n.$$

In diesem Fall fällt der schwarze Fleck des zweiten, dritten, vierten etc. Streifens an denselben Ort, wo auch der erste Streifen einen schwarzen Fleck zurückgelassen hat. Die nachkommenden Streifen verstärken also die Wellenlinie, welche der erste gebildet hat. Diese Auslegung wird bestätigt durch den Versuch. Die Wellenlinie nämlich, welche nur von einem Streifen gebildet wird, ist so schwach, daß man sie kaum wahrnehmen kann. Je größer die Zahl der Streifen, desto intensiver wird die Wellenlinie. Es ist einleuchtend, daß die Wellenlänge mit der Distanz der Streifen zusammenfällt.

Wird die Frequenz der weißen Streifen verdoppelt, so daß

$$N = 2n,$$

dann bilden sich zwei Wellenlinien, welche gegeneinander mit $\frac{1}{2}$ Wellenlänge verschoben sind. Es bildet nämlich der

1., 3., 5. etc. Streifen
und der 2., 4., 6. etc. „

je eine Wellenlinie (II, Fig. 3).

Ist $N = 3n$,

so sehen wir drei Wellenlinien, welche gegeneinander mit $\frac{1}{3}$ Wellenlänge verschoben sind. Es werden nämlich die verschiedenen Wellenlinien durch folgende Streifengruppen gebildet:

1., 4., 7. . .
2., 5., 8. . .
3., 6., 9. . . (III, Fig. 3).

Und so geht es weiter. Die Fig. 3 zeigt die photographischen Bilder der auf diese Art gefundenen Wellenlinien; IV bezieht sich auf den Fall, wenn $N = 4n$, V wenn $N = 5n$.¹⁾

1) Die Aufnahme geschah mit einem Skioptikon. Die Lampe wurde mit 15 Ampère gespeist. Die Dauer der Exposition betrug ca. $\frac{1}{100}$ Se-

Man sieht also, daß man k zusammengeflochtene Wellenlinien erhält, wenn $N = k \cdot n$. Die Wellenlänge ist immer $= k \cdot d$, wenn d die Distanz der benachbarten Streifen bedeutet.

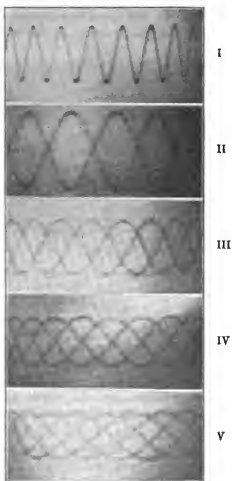


Fig. 3.

kunde. Der Verfasser ist in der Photographie nicht sehr bewandert und konnte nur mit einem Apparat minderer Sorte arbeiten. Es können auch bessere Bilder erzeugt werden.

Ist

$$N = k \cdot n \pm \delta,$$

wo δ eine sehr kleine Größe bedeutet, so bekommt man auch die vorher beschriebenen Wellenlinien, sie sind aber jetzt keine stehenden, sondern fortschreitende Wellen. Die Geschwindigkeit des Fortschreitens wächst mit δ bis zu einer gewissen Grenze und erfolgt in einer oder anderen Richtung, je nachdem δ positiv oder negativ ist. Erreicht δ eine gewisse — bisher noch nicht näher bestimmte — Grenze, so ändert sich die Erscheinung und es treten Wellenlinien höherer Ordnung auf. Der Verfasser ist der Meinung, daß diese Grenze mit der Dauer des Lichteindrucks in Zusammenhang steht.

Ist

$$N < n,$$

so bekommt man eine Wellenlinie, deren Länge kleiner ist als die Entfernung der benachbarten Streifen.

Die Messung der Schwingungszahlen. Auf Grund obiger Ausführungen ist die Methode der Messungen bereits gegeben. Es empfiehlt sich, die Wellenlinie nach Fall I (Fig. 9) zu erzeugen ($N = n$); man mißt einfach die Tourenzahl (f), so wird die Schwingungszahl

$$n = N = f \cdot a,$$

wo a die Zahl der weißen Streifen bedeutet. Man kann dann zur Kontrolle den Fall II, III oder höherer Ordnung erzeugen, wo

$$n = \frac{N}{k} = \frac{1}{k} \cdot f \cdot a.$$

Diese Methode ist eine Nullmethode und gibt sonach die möglich größte Genauigkeit. Die Wellenlinie ist nämlich nur dann stehend, wenn

$$N = k \cdot n$$

genau zusammentrifft, sonst wird sie in der einen oder anderen Richtung fortschreitend. Dieser Umstand ist aber zugleich ein Nachteil der Methode. Es ist nämlich immer schwer, die Tourenzahl so zu regulieren, daß jene Bedingung erfüllt sei.

Die Bestimmung der Tourenzahl ist am leichtesten, wenn ein Tourenzähler mit dem Motor verknüpft ist. Solche Motoren sind jetzt im Handel. Der Verfasser arbeitete mit einem Tourenzähler von James Jaquet, welcher mit einer Sekunden-

uhr versehen ist und gleichzeitig die Anzahl der Touren und der Sekunden andeutet.

Zum Bestimmen der Schwingungszahlen von Stimmgabeln, Glocken oder Platten klebt man ein kleines Holzstäbchen an den Schwingungsbauch und projiziert dessen Bild auf das rotierende Streifensystem. Man kann auch sehr bequem die *Meldeschen* Fadenwellen benutzen. Nach der Erfahrung des Verfassers kann man in diesem Fall anstatt des Fadens eine Stahlsaite an die Zinke der Stimmgabel befestigen. Diese gibt viel schärfere Bilder als Faden. Es ist selbstverständlich, daß die Stimmgabel auch elektromagnetisch erregt werden kann. Die Wellen der Fig. 3 wurden auf diese Art erzeugt.

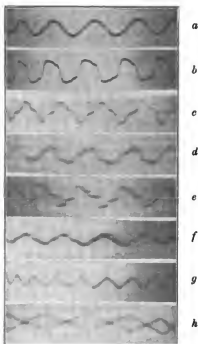


Fig. 4.

Die Analyse der Schwingungen. Fig. 4 zeigt die verschiedenen Schwingungen einer Stahlsaite (Länge: 1 m, Durchmesser: 0,5 mm). Die Länge und Spannung der Saite war immer

dieselbe, es mußte also auch die Schwingungszahl immer dieselbe bleiben. Es wurde die Tourenzahl immer so geregelt, daß die Frequenz der weißen Streifen mit der Schwingungszahl zusammenfällt, und die Saite wurde auf verschiedene Weise in Bewegung gesetzt. *a* ist die Schwingungsfigur, wenn die Saite in der Mitte mit dem Finger gezupft wird. Man sieht die reinste Sinusschwingung, keine sichtbaren Obertöne entwickeln sich. Zupft man aber die Saite immer näher gegen das Ende, so sind *b*, *c*, *d*, *e* die Schwingungsfiguren. Wird die Saite mit dem Bogen gestrichen, so sieht man *f*, *g*, *h*. Man kann auch andere sehr interessante Einzelheiten der Saitenschwingungen zum Vorschein bringen und auch größerem Publikum projizieren. Der Verfasser behält es sich vor, über diesen Gegenstand in einem besonderen Aufsatz zu referieren.

Bemerkungen über den Motor. Zur Rotation kann man zwar auch die Zentrifugalmaschine benutzen, aber es ist am bequemsten ein Elektromotor, dessen Tourenzahl zwischen weiten Grenzen variiert werden kann. Der Verfasser arbeitet mit einem Gleichstromshuntmotor von $\frac{1}{8}$ PK-Leistung. Wird 110 Volt-Spannung direkt eingeschaltet, so ist die Tourenzahl 2500 pro Minute. Durch Vorschalten von Ruhstrattschen Widerständen (200 Ω bez. 600 Ω) sowohl in Anker-, als in Magnetwickelungen, konnte man die Tourenzahl zwischen den Grenzen 5—2500 fast ohne Stufen variieren. Es war auch beständig ein Windrad auf der Achse montiert, da es sich herausgestellt hat, daß der Motor nur dann zuverlässig rotiert, wenn er Arbeit leistet.

Der Träger des Streifensystems ist eine aus Messing gepreßte Zylinderfläche von 25 cm Durchmesser und 15 cm Höhe. Auf diese wurde mattschwarzes Tuch aufgezogen, welches als Grundfläche der weißen Streifen diente. Diese wurden aus weißem Papier ausgeschnitten und in gleichen Abständen aufgeklebt. Die Breite der Streifen richtet sich nach der Schattenbreite der Saite (1—5 mm). Man bekommt die schärfsten Bilder, wenn beide gleich sind. Die Entfernung der Streifen voneinander wählt man so groß, als man die Länge der einfachen Wellenlinie erhalten will (1—5 cm).

Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die Methode in folgenden Fällen gute Dienste leistet:

1. zum Projizieren von Schwingungsfiguren, welche der Lissajousschen ähnlich, aber einfacher sind,
2. zum Projizieren von stehenden, fortschreitenden und zusammengesetzten Wellen,
3. zur absoluten Bestimmung der Schwingungszahlen,
4. zur Klanganalyse der Saiten.

Ich hoffe, diese Methode so weit zu vervollkommen, daß auch andere sehr kleine Zeitintervalle meßbar werden.

Budapest, ág. ev. főgimnázium.

(Eingegangen 18. Mai 1906.)

**13. Das Prinzip von der Erhaltung der Schwerpunktsbewegung und die Trägheit der Energie;
von A. Einstein.**

In einer voriges Jahr publizierten Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Maxwellschen elektromagnetischen Gleichungen in Verbindung mit dem Relativitätsprinzip und Energieprinzip zu der Folgerung führen, daß die Masse eines Körpers bei Änderung von dessen Energieinhalt sich ändere, welcher Art auch jene Energieänderung sein möge. Es zeigte sich, daß einer Energieänderung von der Größe ΔE eine gleichsinnige Änderung der Masse von der Größe $\Delta E/V^2$ entsprechen müsse, wobei V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

In dieser Arbeit will ich nun zeigen, daß jener Satz die notwendige und hinreichende Bedingung dafür ist, daß das Gesetz von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes (wenigstens in erster Annäherung) auch für Systeme gelte, in welchen außer mechanische auch elektromagnetische Prozesse vorkommen. Trotzdem die einfachen formalen Betrachtungen, die zum Nachweis dieser Behauptung durchgeführt werden müssen, in der Hauptsache bereits in einer Arbeit von H. Poincaré enthalten sind²⁾, werde ich mich doch der Übersichtlichkeit halber nicht auf jene Arbeit stützen.

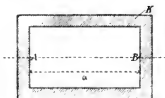
§ 1. Ein Spezialfall.

K sei ein im Raume frei schwebender, ruhender starrer Hohlzylinder. In A sei eine Einrichtung, um eine bestimmte Menge S strahlender Energie durch den Hohlraum nach B zu senden. Während der Aussendung jener Strahlungsmenge wirkt ein Strahlungsdruck auf die linke Innenwand des Hohlzylinders K , der letzterem eine gewisse nach links gerichtete Geschwindigkeit verleiht. Besitzt der Hohlzylinder die Masse M ,

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 18. p. 639. 1905.

2) H. Poincaré, Lorentz-Festschrift p. 252. 1900.

so ist diese Geschwindigkeit, wie aus den Gesetzen des Strahlungsdruckes leicht zu beweisen, gleich $\frac{1}{V} \frac{S}{M}$, wobei V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Diese Geschwindigkeit behält K so lange, bis der Strahlenkomplex, dessen räumliche Ausdehnung



im Verhältnis zu der des Hohlraumes von K sehr klein sei, in B absorbiert ist. Die Dauer der Bewegung des Hohlzylinders ist (bis auf Glieder höherer Ordnung) gleich α/V , wenn α die Entfernung zwischen A und B bedeutet. Nach

Absorption des Strahlenkomplexes in B ruht der Körper K wieder. Bei dem betrachteten Strahlungsvorgang hat sich K um die Strecke

$$\delta = \frac{1}{V} \frac{S}{M} \cdot \frac{\alpha}{V}$$

nach links verschoben.

Im Hohlraum von K sei ein der Einfachheit halber masselos gedachter Körper k vorhanden nebst einem (ebenfalls masselosen) Mechanismus, um den Körper k , der sich zunächst in B befinden möge, zwischen B und A hin und her zu bewegen. Nachdem die Strahlungsmenge S in B aufgenommen ist, werde diese Energiemenge auf k übertragen, und hierauf k nach A bewegt. Endlich werde die Energiemenge S in A wieder vom Hohlzylinder K aufgenommen und k wieder nach B zurückbewegt. Das ganze System hat nun einen vollständigen Kreisprozeß durchgemacht, den man sich beliebig oft wiederholen denken kann.

Nimmt man an, daß der Transportkörper k auch dann masselos ist, wenn er die Energiemenge S aufgenommen hat, so muß man auch annehmen, daß der Rücktransport der Energiemenge S nicht mit einer Lagenänderung des Hohlzylinders K verbunden sei. Der Erfolg des ganzen geschilderten Kreisprozesses besteht also einzig in einer Verschiebung δ des ganzen Systems nach links, welche Verschiebung durch Wiederholung des Kreisprozesses beliebig groß gemacht werden kann. Wir erhalten also das Resultat, daß ein ursprünglich ruhendes System, ohne daß äußere Kräfte auf dasselbe wirken, die Lage

seines Schwerpunktes beliebig viel verändern kann, und zwar ohne daß das System irgend eine dauernde Veränderung erlitte.

Es ist klar, daß das erlangte Resultat keinen inneren Widerspruch enthält; wohl aber widerstreitet es den Grundgesetzen der Mechanik, nach denen ein ursprünglich ruhender Körper, auf welchen andere Körper nicht einwirken, keine Translationsbewegung ausführen kann.

Setzt man jedoch voraus, daß jeglicher Energie E die Trägheit E/F^2 zukomme, so verschwindet der Widerspruch mit den Elementen der Mechanik. Nach dieser Annahme besitzt nämlich der Transportkörper, während er die Energiemenge S von B nach A transportiert, die Masse S/F^2 ; und da der Schwerpunkt *des ganzen Systems* während dieses Vorganges nach dem Schwerpunktssatz ruhen muß, so erfährt der Hohlzylinder K während desselben im ganzen eine Verschiebung S' nach rechts von der Größe

$$\delta' = \alpha \cdot \frac{S}{V^2} \cdot \frac{1}{M}.$$

Ein Vergleich mit dem oben gefundenen Resultat zeigt, daß (wenigstens in erster Annäherung) $\delta = \delta'$ ist, daß also die Lage des Systems vor und nach dem Kreisprozeß dieselbe ist. Damit ist der Widerspruch mit den Elementen der Mechanik beseitigt.

§ 2. Über den Satz von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes.

Wir betrachten ein System von n diskreten materiellen Punkten mit den Massen $m_1, m_2 \dots m_n$ und den Schwerpunktskoordinaten $x_1 \dots x_n$. Diese materiellen Punkte seien in thermischer und elektrischer Beziehung nicht als Elementargebilde (Atome, Moleküle), sondern als Körper im gewöhnlichen Sinne von geringen Dimensionen aufzufassen, deren Energie durch die Schwerpunktschwindigkeit nicht bestimmt sei. Diese Massen mögen sowohl durch elektromagnetische Vorgänge als auch durch konservative Kräfte (z. B. Schwerkraft, starre Verbindungen) aufeinander einwirken; wir wollen jedoch annehmen, daß sowohl die potenzielle Energie der konservativen Kräfte als auch die

kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung der Massen stets als unendlich klein relativ zu der „inneren“ Energie der Massen $m_1 \dots m_n$ aufzufassen seien.

Es mögen im ganzen Raume die Maxwell-Lorenzschen Gleichungen

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{u}{V} \varrho + \frac{1}{V} \frac{dX}{dt} = \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x}, \\ \frac{v}{V} \varrho + \frac{1}{V} \frac{dY}{dt} = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}, \\ \frac{w}{V} \varrho + \frac{1}{V} \frac{dZ}{dt} = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}, \\ \frac{1}{V} \frac{dL}{dt} = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}, \\ \frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}, \\ \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \end{array} \right.$$

gelten, wobei

$$\varrho = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$$

die 4π -fache Dichte der Elektrizität bedeutet.

Addiert man die der Reihe nach mit

$$\frac{V}{4\pi} Xx, \quad \frac{V}{4\pi} Yy \dots \frac{V}{4\pi} Nz$$

multiplizierten Gleichungen (1) und integriert man dieselben über den ganzen Raum, so erhält man nach einigen partiellen Integrationen die Gleichung

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int \frac{\varrho}{4\pi} x(uX + vY + wZ) d\tau \\ + \frac{d}{dt} \left\{ \int x \cdot \frac{1}{8\pi} (X^2 + Y^2 + \dots + N^2) d\tau \right\} \\ - \frac{V}{8\pi} \int (YN - ZM) d\tau = 0. \end{array} \right.$$

Das erste Glied dieser Gleichung stellt die von dem elektromagnetischen Felde den Körpern $m_1 \dots m_n$ zugeführte Energie dar. Nach unserer Hypothese von der Abhängigkeit der Massen von der Energie hat man daher das erste Glied der Summe dem Ausdruck

$$V^2 \sum x_v \frac{dm_v}{dt}$$

gleichzusetzen, da wir nach dem Obigen annehmen, daß die einzelnen materiellen Punkte m_r ihre Energie und daher auch ihre Masse *nur* durch Aufnahme von elektromagnetischer Energie ändern.

Schreiben wir ferner auch dem elektromagnetischen Felde eine Massendichte (ϱ_e) zu, die sich von der Energiedichte durch den Faktor $1/F^2$ unterscheidet, so nimmt das zweite Glied der Gleichung die Form an:

$$F^2 \frac{d}{dt} \left\{ \int x \varrho_e d\tau \right\}.$$

Bezeichnet man mit J das im dritten Gliede der Gleichung (2) auftretende Integral, so geht letztere über in:

$$(2a) \quad \sum \left(x_r \frac{dm_r}{dt} \right) + \frac{d}{dt} \left\{ \int x \varrho_e d\tau \right\} - \frac{1}{4\pi V} J = 0.$$

Wir haben nun die Bedeutung des Integrales J aufzusuchen. Multipliziert man die zweite, dritte, fünfte und sechste der Gleichungen (1) der Reihe nach mit den Faktoren NV , $-MV$, $-ZF$, YV , addiert und integriert über den Raum, so erhält man nach einigen partiellen Integrationen

$$(3) \quad \frac{dJ}{dt} = -4\pi V \int \frac{\varrho_e}{4\pi} \left(X + \frac{v}{V} N - \frac{w}{V} M \right) d\tau = -4V R_x,$$

wobei R_x die algebraische Summe der X -Komponenten aller vom elektromagnetischen Felde auf die Massen $m_1 \dots m_n$ ausgeübten Kräfte bedeutet. Da die entsprechende Summe aller von den konservativen Wechselwirkungen herrührenden Kräfte verschwindet, so ist R_x gleichzeitig die Summe der X -Komponenten *aller* auf die Massen m_r ausgeübten Kräfte.

Wir wollen uns nun zunächst mit Gleichung (3) befassen, welche von der Hypothese, daß die Masse von der Energie abhängig sei, unabhängig ist. Seben wir zunächst von der Abhängigkeit der Massen von der Energie ab und bezeichnen wir mit \mathfrak{X}_r die Resultierende aller X -Komponenten der auf m_r wirkenden Kräfte, so haben wir für die Masse m_r die Bewegungsgleichung aufzustellen:

$$(4) \quad m_r \frac{d^2 x_r}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left\{ m_r \frac{dx_r}{dt} \right\} = \mathfrak{X}_r,$$

folglich erhalten wir auch:

$$(5) \quad \frac{d}{dt} \sum \left(m_r \frac{dx_r}{dt} \right) = \sum \ddot{x}_r = R_x.$$

Aus Gleichung (5) und Gleichung (3) erhält man

$$(6) \quad \frac{J}{4\pi V} + \sum m_r \frac{dx_r}{dt} = \text{konst.}$$

Führen wir nun die Hypothese wieder ein, daß die Größen m_r von der Energie also auch von der Zeit abhängen, so stellt sich uns die Schwierigkeit entgegen, daß für diesen Fall die mechanischen Gleichungen nicht mehr bekannt sind; das erste Gleichheitszeichen der Gleichung (4) gilt nun nicht mehr. Es ist jedoch zu beachten, daß die Differenz

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ m_r \frac{dx_r}{dt} \right\} - m_r \frac{d^2 x_r}{dt^2} &= \frac{dm_r}{dt} \frac{dx_r}{dt} \\ &= \frac{1}{V^2} \int \frac{\varrho}{4\pi} \frac{dx_r}{dt} (uX + vY + wZ) d\tau \end{aligned}$$

in den Geschwindigkeiten vom zweiten Grade ist. Sind daher alle Geschwindigkeiten so klein, daß Glieder zweiten Grades vernachlässigt werden dürfen, so gilt auch bei Veränderlichkeit der Masse m_r die Gleichung

$$\frac{d}{dt} \left(m_r \frac{dx_r}{dt} \right) = \ddot{x}_r$$

sicher mit der in Betracht kommenden Genauigkeit. Es gelten dann auch die Gleichungen (5) und (6), und man erhält aus den Gleichungen (6) und (2a):

$$(2b) \quad \frac{d}{dt} \left[\sum (m_r x_r) + \int x \varrho_e d\tau \right] = \text{konst.}$$

Bezeichnet ξ die X -Koordinate des Schwerpunktes der ponderablen Massen und der Energiemasse des elektromagnetischen Feldes, so ist

$$\xi = \frac{\sum (m_r x_r) + \int x \varrho_e d\tau}{\sum m_r + \int \varrho_e d\tau},$$

wobei nach dem Energieprinzip der Wert des Nenners der

rechten Seite von der Zeit unabhängig ist.¹⁾ Wir können daher Gleichung (2b) auch in der Form schreiben:

$$(2c) \quad \frac{d\xi}{dt} = \text{konst.}$$

Schreibt man also jeglicher Energie E die träge Masse E/F^2 zu, so gilt — wenigstens in erster Annäherung — das Prinzip von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes auch für Systeme, in denen elektromagnetische Prozesse vorkommen.

Aus der vorstehenden Untersuchung folgt, daß man entweder auf den Grundsatz der Mechanik, nach welchem ein ursprünglich ruhender, äußeren Kräften nicht unterworfenen Körper keine Translationsbewegung ausführen kann, verzichten oder annehmen muß, daß die Trägheit eines Körpers nach dem angegebenen Gesetze von dessen Energieinhalt abhängt.

Bern, Mai 1906.

1) Nach der in dieser Arbeit entwickelten Auffassung ist der Satz von der Konstanz der Masse ein Spezialfall des Energieprinzips.

(Eingegangen 17. Mai 1906.)

14. *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches; von August Becker.*

Seitdem die ersten Untersuchungen der Herren Elster und Geitel und die von ihnen angeregten zahlreichen Arbeiten anderer Beobachter die allgemeine Verbreitung radioaktiver Substanzen im Erdboden dargetan und damit die Frage veranlaßt haben, ob nicht möglicherweise die radioaktiven Bestandteile der Erde bei der Erklärung der Erdtemperatur in Betracht zu ziehen wären, haben sich in neuerer Zeit mehrere teils theoretische, teils experimentelle Untersuchungen mit dieser Frage beschäftigt. Unter der Annahme eines mittleren Wertes von 0,006 für die Wärmeleitfähigkeit der Erdkruste und eines Temperaturgefälles von 1°C. für 30 m berechnet Hr. Liebenow¹⁾ die Radiummenge pro Kubikmeter, die bei Annahme gleichmäßiger Verteilung im Erdkörper genügte, um die von der Erde beständig durch Leitung abgegebene Wärme zu ersetzen, zu rund 2×10^{-7} g. Da nun die vielfach untersuchten Erdarten etwa den 1000fachen Betrag an Radium enthalten, so ist zu schließen, daß die Wärmeproduktion in der Erdrinde nach der Tiefe hin rasch abnimmt und daß im Erdinnern keine radioaktiven Substanzen oder kein Zerfall derselben vorkommen kann. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt Hr. Königsberger²⁾ auf Grund etwas weiter ausgeführter, ähnlicher Betrachtungen. Schließlich hat Hr. Strutt³⁾ eine große Zahl verschiedener Gesteinsarten auf ihren Radiumgehalt untersucht und gefunden, daß dieser im Durchschnitt etwa 10^{-11} g pro Kubikzentimeter Gestein beträgt, während die aus dem Temperaturgradienten und einer mittleren Leitfähigkeit von 0,0041 berechnete Radiummenge in guter Übereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Liebenow zu $1,75 \times 10^{-13}$ g gefunden wird. Auch er schließt daraus, daß nur $\frac{1}{30}$ des gesamten Erdvolumens die Zusammensetzung der obersten uns zugäng-

1) C. Liebenow, Phys. Zeitschr. 5. p. 625. 1904.

2) J. Königsberger, Phys. Zeitschr. 7. p. 297. 1906.

3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. 77. p. 472. 1906.

lichen Erdschicht haben könne und daß jedenfalls unterhalb einer Tiefe von etwa 75 km jede radioaktive Substanz fehle.

Danach mußte es von Interesse sein, direkt die Radioaktivität solcher Substanzen zu untersuchen, die uns möglichst großer Tiefe zu uns gelangen. Da die beobachtete Radioaktivität der Thermen in dieser Richtung keinen sicheren Aufschluß zu geben vermag, so bleiben nur die aus der Tiefe kommenden Produkte vulkanischer Tätigkeit. Beobachtungen hierüber sind vereinzelt zwar schon an einigen Orten mitgeteilt worden; es ist dabei aber entweder unbestimmt gelassen, wie weit das Alter der betreffenden Proben¹⁾ eine Veränderung derselben hätte hervorgerufen haben können, oder es fehlen gleichzeitige Messungen bekannter radioaktiver Stoffe, welche erst, wenn nicht absolute Leitfähigkeitswerte angegeben werden, die Beurteilung der Größe²⁾ der betreffenden Wirkungen ermöglichen. Ich habe es daher dankbar begrüßt, daß Hr. Geheimrat Lenard es mir durch freundliche Zusendung von Asche und Lava³⁾ sofort nach den ersten starken Ausbrüchen des Vesuvs im April d. J. ermöglicht hat, derartige Messungen an ganz frischem und wegen der Heftigkeit der Eruption wohl aus größter Tiefe kommendem Material anzuführen. Kurz darauf hat mir Hr. Prof. Brauns zwei weitere Proben zur selben Zeit von anderer Seite am Vesuv gesammelter Lava liebenswürdig zur Verfügung gestellt, so daß die Beobachtungen sich auf zwei Aschenproben und vier verschiedene Stücke Lava ausdehnen ließen.

Zur Feststellung der radioaktiven Wirkung wurden die Substanzen — soweit sie pulverförmig waren, auf 50 bez. 100 qcm Fläche ausgebreitet — mit Hilfe eines Curieschen Elektroskops und außerdem mittels eines 2,5 Liter großen Zylinderkondensators und empfindlichen Quadrantelektrometers untersucht. Da die mit den beiden Instrumenten erhaltenen Resultate bis auf die Versuchsfehler übereinstimmten, beschränke ich mich auf die knrze Angabe der mit dem Elektroskop gefundenen Werte.

1) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. 5. p. 323. 1904.

2) Th. Tommasina, Phys. Zeitschr. 6. p. 707. 1905.

3) Die Asche wurde auf der Insel Ischia bei Neapel, die Lava in Torre Annunziata am Fuße des Vesuvs gesammelt.

Zunächst habe ich festzustellen versucht, ob die zur Verfügung stehenden Proben eine mit ihrem Alter zunehmende Veränderung ihrer radioaktiven Wirkung zeigen. Die auf mehrere Wochen ausgedehnte, vier Tage nach dem unmittelbaren Aufsammeln einer vom 8. auf 9. April gefallenen Aschenprobe begonnene Untersuchung ließ ebensowenig eine merkbare Veränderung erkennen, als die spätere häufige Kontrolle der Messungen an Lava. Der Tag der Untersuchung ist für das Ergebnis demnach ohne Bedeutung. Zum Vergleich sind die unter gleichen Bedingungen angestellten Beobachtungen von Uranpecherz, Urankaliumsulfat und Gartenerde aus dem Garten des physikalischen Instituts Kiel beigelegt. Die erste Kolumne der folgenden Tabelle enthält die Mittel aus den Zerstreuungswerten in Luft, die vor Einführen und nach Entfernen der betreffenden Substanz gewonnen wurden. In der vorletzten Kolumne ist die von 1 g der Substanz hervorgerufene Zerstreuung in Volt pro Stunde angegeben, wobei Proportionalität zwischen Wirkung und Substanzmenge vorausgesetzt ist. Wie ich mich überzeugt habe, enthält diese Annahme eine von der Dicke der aktiven Schicht abhängige Ungenauigkeit, die etwa 20 Proz. betragen kann; für die folgenden Resultate ist diese aber jedenfalls bedeutungslos. In der letzten Kolumne sind schließlich die Stromstärken im leitenden Gas angegeben, die sich aus der 13 cm betragenden Kapazität des Elektroskops berechnen lassen.

Substanz	Zerstreuung Volt/Stde.		Differenz für 1 g	Stromstärke
	Luft	Substanz	Substanz	
			Volt/Stde.	Amperé
1. Uranpecherz 2,6 g . . .	—	1200	462	1858×10^{-12}
2. Urankaliumsulfat 3,2 g . .	—	270	84,4	338 „
3. Gartenerde Kiel 46 g . .	2,79	3,01	0,0048	0,019 „
4. Asche 8./9. April 14 g . .	3,84	4,11	0,0193	0,076 „
5. Asche 10./11. April 29 g .	2,77	3,25	0,0165	0,065 „
6. Lava, 1 Stück, 219,5 g . .	3,65	7,62	0,0181	0,068 „
7. dasselbe pulv. 24 g . . .	3,09	3,50	0,0171	
8. dasselbe gewaschen 33 g .	2,40	2,95	0,0166	
9. Lava, 1 Stück, 80 g . . .	2,52	3,68	0,0145	0,057 „
10. Lava, 1 Stück, 33 g . . .	2,16	2,77	0,016	0,064 „
11. Lava, 1 Stück, 68 g . . .	2,18	2,96	0,0115	0,045 „

Man erkennt, daß die Isolation des Elektroskops eine vorzügliche ist, daß aber die untersuchten vulkanischen Produkte außerordentlich wenig den Zerstreungswert beeinflussen. Asche und Lava zeigen nahe gleiche Radioaktivität¹⁾, die etwa das 3—4fache derjenigen der benutzten Gartenerde beträgt. Da die letztere aber im Vergleich zur Aktivität toniger Erden, wie sie von den Herren Elster und Geitel vielfach gemessen worden ist, sehr gering ist — die Gartenerde von Wolfenbüttel ist wohl etwa 20 mal wirksamer —, so muß geschlossen werden, daß die Radioaktivität der Produkte des Vesuv kleiner ist als diejenige der meisten Schichten der Erdoberfläche. Aus dem Zerstreungswert des Uranpecherzes oder des Urankaliumsulfats läßt sich mit Hilfe der Angaben der Herren Rutherford und Boltwood²⁾ die in 1 ccm Lava enthaltene Radiummenge berechnen. Es findet sich etwa 2×10^{-11} g, also eine Menge, wie sie von Herrn Strutt im Durchschnitt für die von ihm untersuchten Gesteine berechnet worden ist. Damit scheint mir erwiesen, daß man in Übereinstimmung mit den oben genannten theoretischen Betrachtungen in den tieferen Erdschichten keine größeren oder auch nur gleichgroßen Radiummengen als in den obersten Schichten annehmen darf. Versucht man die für die untersuchten Produkte des Vesuv in Betracht kommende Tiefe aus einem mittleren Temperaturgradienten und der von mir mit Hilfe des elektrischen Ofens und Thermoelements zu 1150° C. bestimmten Schmelztemperatur der Lava zu berechnen, so findet sich ungefähr 30 km, ein Wert, der wohl nur eine sehr rohe Annäherung an die wahre Tiefe darstellen wird. Der Vergleich der vielfach gemessenen Aktivitätswerte der obersten Erdschichten mit den für die Vesuvlava hier bestimmten Werten würde dann die Größe der Aktivitätsabnahme mit der Tiefe bis auf 30 km angeben, während die Angaben des Hrn. Strutt weiter lehren, daß unterhalb 30 km bis zu etwa 75 km die Radioaktivität ihrem Nullwert zuzustreben scheint. Mit Sicherheit läßt sich allerdings aus der bis 30 km

1) Entsprechend ihrer mineralogisch nahe gleichen Zusammensetzung. Das spez. Gewicht fand ich mittels Pyknometers und Volumenometers übereinstimmend für Asche zu 2,72, für Lava zu 2,73.

2) E. Rutherford und C. Boltwood, Amer. Journ. Sc. p. 55. 1905.

tatsächlich beobachteten Abnahme zusammen mit dem Ergebnis der oben genannten Rechnung kein Schluß auf noch größere Tiefen ziehen, da sich nicht ohne weiteres voraussehen läßt, wie weit etwa dort vorhandene radioaktive Stoffe durch die dort herrschenden Verhältnisse des Druckes und der Temperatur eine Modifikation ihrer Wirksamkeit erfahren. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen jedenfalls, daß die hohe Temperatur im Innern eines Vulkans nicht in Zusammenhang zu bringen ist mit größerer lokaler Anhäufung radioaktiver Substanz. Dies Resultat wird bestätigt durch Untersuchungen des Hrn. Trovato Castorina¹⁾ an Laven des Ätna, während die Beobachtungen des Hrn. Tommasina²⁾ an Vesuvlaven des Jahres 1904 auf beträchtlichere Radioaktivität derselben hindeuten scheinen.

Den Herren Geheimrat Lenard und Professor Dr. Brauns sage ich auch an dieser Stelle für die lebenswürdige Überlassung der untersuchten Proben besten Dank.

Kiel, 5. Juni 1906.

1) G. Trovato Castorina, Bollett. dell. Accad. Gioen. di Sc. Nat. Catania 84. u. 86. 1905.

2) Th. Tommasina, l. c. p. 703.

(Eingegangen 8. Juni 1906.)

15. *Nachtrag zu der Abhandlung:*
„Über die Konstitution des Elektrons“; ¹⁾
von W. Kaufmann.

In der Einleitung meiner kürzlich erschienenen Arbeit „Über die Konstitution des Elektrons“ habe ich es leider unterlassen, bei der Vergleichung der verschiedenen Theorien der Elektrodynamik auch diejenige des Hrn. E. Cohn²⁾ zu nennen; da Hr. Cohn sich in seinen Betrachtungen durchaus auf das Verhalten ausgedehnter Körper beschränkt und keinerlei Anwendungen auf das Elektron macht, so mag meine Unterlassung dadurch einigermaßen entschuldigt erscheinen. Für die in meiner Einleitung behandelten allgemeineren Fragen kommt jedoch die Cohnsche Theorie sehr wohl in Betracht, da in den letzten beiden der zitierten Cohnschen Abhandlungen bereits die völlige Unabhängigkeit aller beobachtbarer Vorgänge elektrischer und optischer Natur von einer gemeinsamen Translationsbewegung nachgewiesen wird, sofern man kein Mittel hat, zwischen der absoluten und der Ortszeit experimentell zu unterscheiden. Man kann vielleicht die Bedeutung der theoretischen Untersuchungen von Cohn, Lorentz und Einstein folgendermaßen präzisieren:

Cohn und Lorentz gelangen beide zu völliger Unabhängigkeit aller beobachtbarer Erscheinungen von einer gemeinsamen Translation als *Endresultat*; dabei geht der letztere von einer Reihe geeignet erdachter molekularer Hypothesen, der erstere von einem geeignet erscheinenden System von Grundgleichungen für ausgedehnte Körper aus, die sich als identisch erweisen mit den später von Lorentz aus seinen

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 19, p. 487. 1906.

2) E. Cohn, Gött. Nachr. 1901. Heft 1; Ann. d. Phys. 7, p. 29. 1902; Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1904. p. 1294 und p. 1404.

Hypothesen abgeleiteten Gleichungen. Einstein dagegen setzt das Ziel der obigen Theorien als *Postulat* an die Spitze und gelangt rein mathematisch zu denselben Gleichungssystemen. Dies ist insofern von größter Wichtigkeit, als dadurch bewiesen ist, daß es außer den genannten Feldgleichungen keine weiteren geben kann, die dasselbe leisten, daß also jede Theorie, die mit den Beobachtungen verträglich sein soll, für ausgedehnte Körper zu den Cohnschen Gleichungen führen muß.

(Eingegangen 18. April 1906.)

the 1990s, the number of people in the world who are obese has increased by 100% (World Health Organization 2000). The prevalence of obesity in the United States has increased from 15% in 1980 to 25% in 1994 (Flegal et al. 1994).

Obesity is a risk factor for a number of chronic diseases, including coronary heart disease, stroke, type 2 diabetes, and certain types of cancer (World Health Organization 2000). Obesity is also associated with a number of psychological problems, including depression, anxiety, and low self-esteem (Stunkard and Siskind 1978). The social stigma associated with obesity can lead to discrimination in the workplace and in social settings, which can further exacerbate psychological problems. The physical and psychological consequences of obesity are a major public health problem, and it is important to understand the factors that contribute to its development in order to develop effective interventions.

One of the most widely studied factors in the development of obesity is diet. A diet high in calories and fat, and low in fiber and other nutrients, is a major contributor to weight gain. However, diet is only one of many factors that influence weight. Other factors include physical activity, genetics, and psychological factors. The purpose of this paper is to review the literature on the factors that contribute to the development of obesity, with a particular focus on the role of diet.

The paper is organized as follows. First, we review the prevalence of obesity in the United States and other developed countries. Second, we review the physical and psychological consequences of obesity. Third, we review the factors that contribute to the development of obesity, with a particular focus on the role of diet. Finally, we discuss the implications of our findings for the development of interventions to reduce the prevalence of obesity.

The prevalence of obesity in the United States has increased steadily since the 1980s. In 1980, 15% of the adult population was obese, but by 1994, this figure had risen to 25% (Flegal et al. 1994). The increase in obesity is not limited to the United States; it is a global phenomenon. In 1990, the World Health Organization estimated that 10% of the world's population was obese, but by 2000, this figure had risen to 15% (World Health Organization 2000).

The physical consequences of obesity are well-documented. Obesity is a risk factor for a number of chronic diseases, including coronary heart disease, stroke, type 2 diabetes, and certain types of cancer (World Health Organization 2000). Obesity is also associated with a number of psychological problems, including depression, anxiety, and low self-esteem (Stunkard and Siskind 1978). The social stigma associated with obesity can lead to discrimination in the workplace and in social settings, which can further exacerbate psychological problems.

The factors that contribute to the development of obesity are complex and multifactorial. One of the most widely studied factors is diet. A diet high in calories and fat, and low in fiber and other nutrients, is a major contributor to weight gain. However, diet is only one of many factors that influence weight. Other factors include physical activity, genetics, and psychological factors. The purpose of this paper is to review the literature on the factors that contribute to the development of obesity, with a particular focus on the role of diet.



*image
not
available*

schaftlichen Höhe und in ihrem internationalen Ansehen ungemindert zu erhalten.

Eine ausführliche Schilderung von Drudes wissenschaftlichem Lebenswerk, dessen Früchte zumeist in diesen Annalen aufbewahrt sind, soll an einer anderen Stelle gegeben werden. Wie er selbst sein wissenschaftliches Wirken beurteilte, hat er noch eine Woche vor seinem Tode in der Antrittsrede, die er am Leibniz-Tage der Berliner Akademie der Wissenschaften als neugewähltes Mitglied dieser Körperschaft hielt, in großen Zügen dargelegt. Mit besonderer Anhänglichkeit gedenkt er darin seines speziellen Lehrers und väterlichen Freundes Woldemar Voigt, der ihm die Anregung zu seinen ersten Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Optik gab, basierend auf der Neumann-Kirchhoffschen Theorie des elastischen Lichtäthers. Ist diese Theorie gegenwärtig auch verlassen, so hat doch gerade jener rein mechanische Ausgangspunkt für Drudes weitere wissenschaftliche Entwicklung sich offenbar als sehr fruchtbar erwiesen; denn auch in späterer Zeit, nachdem er schon zur elektromagnetischen Behandlung der Optik übergegangen war und sich infolgedessen eine Zeitlang ganz der Untersuchung Hertzscher Wellen gewidmet hatte — Arbeiten, die besonders seine experimentelle Begabung in helles Licht stellten —, blieb für ihn doch immer die Frage nach der Verwandtschaft der optischen Vorgänge mit den mechanischen als eine im höchsten Grade aktuelle zurück und hat ihm stets wieder als Ansporn zu weiteren Untersuchungen gedient. Ist ja doch das Problem, die Gesetze der Optik mit denen der Mechanik zu verknüpfen, durch die elektromagnetische Theorie keineswegs beseitigt, sondern nur in großartiger Weise

verallgemeinert und vertieft worden. Sicherlich waren es auch hauptsächlich derartige Fragen, welche sein Interesse für die Elektronen weckten, in deren verschiedenartigen Bewegungen er sogleich den Schlüssel zum Verständnis der verschiedensten optischen, elektrischen und thermischen Vorgänge vermutete, sei es, daß sie, wie die Polarisationselektronen, um bestimmte Gleichgewichtslagen schwingen, oder daß sie, wie die Leitungselektronen, gänzlich unregelmäßig zwischen den ponderablen Molekeln hin- und herschwirren.

Eben diesen nämlichen Problemen, für die seine Arbeiten von grundlegender Bedeutung geworden sind, wollte er auch in Zukunft seine ganze Kraft zuwenden. Sein nächstes Ziel war, wie er selbst sagt, auf die experimentelle Herstellung Hertzscher Wellen von möglichst homogener Beschaffenheit, d. h. bestimmter Frequenz und geringer Dämpfung, gerichtet. Hoffte er damit einerseits für die Bewältigung der technischen Probleme der drahtlosen Telegraphie nützliche Beiträge zu liefern, so erblickte er auf der anderen Seite in der Aufsuchung der optischen Konstanten möglichst weit über das sichtbare Spektrum hinaus, bis in das Gebiet der längsten Wellen, eine der wichtigsten Vorbedingungen zur Aufklärung der molekularen Konstitution der Körper.

Dieselbe Klarheit und gewissenhafte Abschätzung des Erreichbaren gegenüber dem Angestrebten, und dieselbe naturwüchsige freudige Energie, mit der er seine wissenschaftlichen Pläne verfolgte, leitete ihn auch bei allen anderen Aufgaben des Berufs und des täglichen Lebens. Als er im vorigen Jahre, nach fünfjähriger an schönen Erfolgen reichen Wirksamkeit als Direktor des physikalischen Instituts der Universität Gießen, sich entschloß, die ihm und den Seinigen lieb gewordene Stätte

zu verlassen und das durch Emil Warburgs Berufung an die Physikalisch-technische Reichsanstalt verwaiste Institut der Berliner Universität zu übernehmen, war er sich voll bewußt, damit einer schweren, aber im Interesse seiner Wissenschaft gebieterischen Pflicht genügt zu haben. Nach einigen Monaten angestrengtester Arbeit war es ihm gelungen, den komplizierten Mechanismus des neuen Institutsbetriebes zu meistern, und er leitete dessen regelmäßigen Gang mit wachsamem Auge und fester Hand, stets in einem ganz besonders stark ausgeprägten Gefühl der hohen Verantwortung, die ihm seine mit ungewöhnlichen Mitteln ausgestattete Stellung auferlegte. So war er auch die letzten Wochen hindurch immer in gleicher Weise rastlos tätig, bis ihn, der von der Natur geschaffen schien, überall, wo er weilte, in seinem Familienkreise, unter Freunden, Schülern und Kollegen, nur Frohsinn und Sonnenschein zu spenden, in einem unseligen Augenblicke eine finstere Macht, deren Anzeichen auch hinterher kaum zu ahnen, niemals vollständig zu deuten sein werden, mit Blitzesschnelle übermannte und ihm die Todeswaffe in die Hand gab. Und eben wie ein Blitzschlag traf die Nachricht davon alle diejenigen, die ihn im Leben liebgewonnen hatten und verehrten.

Erst die fortschreitende Zeit mit ihren stetig wechselnden Aufgaben und Pflichten wird es vermögen, die dumpfe Spannung zu lösen und das Bild des so jäh Dahingeshiedenen in mildem Glanze zu verklären. Mit der Geschichte dieser Annalen wird der Name Paul Drudes als der leuchtendsten einer für immer verbunden bleiben.

Berlin, 11. Juli 1906.

Max Planck.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 20.

1. *Über den Unipolareffekt
einer leitenden magnetisierten Kugel;
von Emil Kohl.*

Wie in einem vorhergehenden Aufsatze gezeigt wurde¹⁾, lassen sich die Gleichungen der Lorentzschen Elektronentheorie in der Darstellung von Abraham²⁾ ihrem Wesen nach auch unter der Annahme der Kontinuität des elektrischen Agens und der absoluten Ruhe des von ihm erfüllten oder vielleicht als identisch mit ihm zu denkenden Lichtäthers gewinnen. In dieser Arbeit sollen auf Grund der dort entwickelten Anschauungen die Vorgänge entwickelt werden, welche auftreten, wenn sich eine Kugel oder eine Kugelschale mit den im Felde vorhandenen magnetischen Vektoren mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit um eine beliebige Achse dreht oder mit gleichförmiger Geschwindigkeit im Raume fortschreitet; diese Vorgänge sollen als *Unipolareffekt* bezeichnet werden. Es wurde bereits im X. Absatze der genannten Arbeit eine Erklärung für das Auftreten dieses Effektes gegeben und der typische Fall der Rotation eines langen und dünnen zylinderförmigen Magnetstabes um seine Längsachse rechnerisch verfolgt. Die Grundzüge dieser dort entwickelten Erklärungsweise sind folgende: Der Unipolareffekt kommt dadurch zustande, daß das Vorhandensein von magnetischen Vektoren in einem Punkte eines Körpers, in welchem sich bewegte neutrale Elektrizität befindet, Veranlassung zum Auftreten einer elektrisierenden Kraft gibt, welche die beiden ungleichnamigen Elektrizitäten zu trennen strebt; unter neutraler Elektrizität wird hierbei der absolute Betrag der gleichen Mengen positiver und negativer Elektrizität verstanden, welche sich in einem Raum-

1) E. Kohl, Ann. d. Phys. 20. p. 1—34. 1906.

2) M. Abraham, Theorie der Elektrizität; II. Teil: Elektromagnetische Theorie der Strahlung, Leipzig 1905.

teilchen eines Körpers im kraftfreien Felde vorfinden. Dieses Ergebnis kann auch in der Form ausgesprochen werden, daß der Unipolareffekt sein Entstehen dem Umstande verdankt, daß die Differenz der ponderomotorischen Kräfte, welche der magnetische Vektor in den beiden Bestandteilen der bewegten neutralen Elektrizität hervorruft, als elektrisierende Kraft auftritt. Es ergibt sich hieraus der weitere Satz, daß der Unipolareffekt einen besonderen elektromagnetischen Vorgang darstellt, welcher keineswegs ein Analogon zum Rowlandeffekt bildet; für sein Zustandekommen ist nicht die Bewegung des magnetischen Vektors, sondern jene der neutralen Elektrizität maßgebend, da die ponderomotorische Kraft, auf die es hier hauptsächlich ankommt, nicht die zeitliche Änderung dieses Vektors enthält. Aus diesem Grunde ist es auch gleichgültig, woher der magnetische Vektor stammt, ob er im äußeren Felde oder im magnetischen Zustande des bewegten Körpers seinen Sitz hat. Nur werden jene Fälle, wo äußere magnetische Kräfte wirksam sind und die Bewegung des magnetischen Feldes unabhängig von jener des Körpers stattfindet, gewöhnlich als *elektromagnetische Induktion* im engeren Sinne bezeichnet, während der hier zu behandelnde spezielle Fall, wo der bewegte Körper sein eigenes magnetisches Feld mitführt und mit den magnetischen Kraftlinien ein starres System bildet, die besondere Bezeichnung *unipolare Induktion* führt.

Es möge im Anschlusse an diese Ausführungen über die Entstehung des Unipolareffektes darauf hingewiesen werden, daß gemäß den Gleichungen (1) und (3) des nächsten Abschnittes die mathematische Form der elektromotorischen Kraftkomponenten Ξ , H , Z , deren Vorhandensein Anlaß zu diesem Effekte gibt, dahin gedeutet werden kann, daß diese Kräfte von einer „magnetischen Strömung“ ausgehen, eine Auffassung, welche im wesentlichen bereits Lorentz¹⁾ ausgesprochen hat. Wie man ersieht, hat diese Deutung jedoch einen rein formellen Charakter und erstreckt sich nur auf den mathematischen Ausdruck für diese Kräfte, ohne die Natur des eigentlichen Vorganges selbst zu berühren.

Das Problem des unipolaren Effektes wurde von Voll-

1) H. A. Lorentz, Arch. Néerland. (2) 9. p. 380b—380d. 1904.

graff¹⁾ auf einem anderen Wege als mit Anwendung der hier zugrunde gelegten Gleichungen zu lösen versucht; es hat eine Bedeutung für die Entscheidung der Frage, ob etwa das Auftreten der Luftelektrizität durch den Unipolareffekt des Erdmagnetismus erklärt werden kann. Von dieser Fragestellung ausgehend, sollen hier vier Fälle mathematisch untersucht werden, nämlich erstens der Fall einer homogen magnetisierten Kugel, zweitens der Fall einer rotierenden Kugelschale, in deren Innern sich ein mit ihr drehender sehr kurzer Magnet befindet, und endlich drittens sowie viertens der Fall, daß eine solche Kugel, bez. Kugelschale mit gleichförmiger Geschwindigkeit im Raume fortschreitet. Es wird sich hierbei um die Beantwortung zweier Fragen handeln, nämlich um die Feststellung des elektrischen Zustandes des rotierenden Körpers bezüglich der etwa auftretenden freien Elektrizitäten und ihrer Dichten, und ferner um die Bestimmung der elektromagnetischen Kraft in einem im Raume als absolut ruhend angenommenen Drahtstücke, dessen Enden mit der Oberfläche des Körpers in leitende Verbindung gebracht werden.

Bezüglich der zugrunde gelegten Gleichungen und der angewandten Bezeichnungen sei auf den IX. Abschnitt der oben genannten Abhandlung verwiesen, welcher eine Zusammenstellung der Formeln und deren Vergleichung mit jenen der Elektronentheorie enthält.

I. Bedingungen des stationären Zustandes.

Den Ausgangspunkt bilden die Fernwirkungsgleichungen der Theorie in der Form:

$$(1) \quad P = - \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial F}{\partial t} + \Xi \text{ etc.},$$

$$(2) \quad \alpha = \frac{\partial G}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial y} \text{ etc.},$$

$$(3) \quad \Xi = \beta k_x - \gamma k_y \text{ etc.},$$

wobei die Vektoren F, G, H ihrer Form nach durch

$$(4) \quad F = \frac{1}{\mathfrak{B}} \int \frac{i_x}{r} d\tau, \quad G = \frac{1}{\mathfrak{B}} \int \frac{i_y}{r} d\tau, \quad H = \frac{1}{\mathfrak{B}} \int \frac{i_z}{r} d\tau$$

1) J. A. Vollgraff, Arch. Néerland. (2) 9. p. 340—380. 1904.

dargestellt werden; die Größen i_x, i_y, i_z sollen im Einklange mit früheren Betrachtungen als Komponenten gewisser Molekularströme aufgefaßt werden, durch deren Anwesenheit die magnetischen Vektoren bedingt sind.

Es möge die Zeichenebene als XZ -Ebene gewählt werden; die positive Z -Achse soll sich horizontal nach rechts, die positive X -Achse vertikal nach aufwärts erstrecken, während die positive Y -Achse nach rückwärts verlaufen möge. Als positive Drehung wird jene bezeichnet, welche, vom unendlich fernen Endpunkte der positiven Richtung der Drehungsachse aus betrachtet, im umgekehrten Sinne des Umlaufes eines Uhrzeigers stattfindet. Die Drehungsachse falle mit der Z -Achse zusammen, so daß, wenn ω den Quotienten der konstanten Winkelgeschwindigkeit Ω durch die Lichtgeschwindigkeit \mathfrak{B} bedeutet, die Beziehungen

$$(5a) \quad k_x = \omega y, \quad k_y = -\omega x, \quad k_z = 0$$

gelten. Für den Fall einer fortschreitenden Bewegung des Systems möge die Fortschreitungsrichtung mit der Z -Achse zusammenfallen, so daß sich dann

$$(5b) \quad k_x = 0, \quad k_y = 0, \quad k_z = k$$

ergibt.

Wenn man voraussetzt, daß sich bei konstanter Bewegung schließlich ein stationärer Zustand ausbildet, so läßt sich das Gesetz hierfür leicht angeben. Dieser Zustand kann entweder dadurch gekennzeichnet sein, daß eine solche Massenverteilung freier Elektrizität auftritt, daß die von ihr herrührenden elektrostatischen Kräfte in jedem Punkte im Innern des Körpers den Induktionskräften das Gleichgewicht halten, oder er kann darin bestehen, daß sich stationäre Ströme ausbilden. Bezeichnet man mit dem Zeiger i die im Innern des Körpers wirkenden Kräfte, so lauten im ersten Falle die Bedingungsgleichungen des stationären Zustandes

$$(6) \quad \begin{cases} P_i = -\frac{\partial U_i}{\partial x} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial F_i}{\partial t} + (\beta_i k_x - \gamma_i k_y) = 0, \\ Q_i = -\frac{\partial U_i}{\partial y} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial G_i}{\partial t} + (\gamma_i k_x - \alpha_i k_z) = 0, \\ R_i = -\frac{\partial U_i}{\partial z} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial H_i}{\partial t} + (\alpha_i k_y - \beta_i k_z) = 0. \end{cases}$$

Umgekehrt kann man auch behaupten, daß sich das System ohne Auftreten von Strömen durch die Anhäufung freier elektrischer Massen im Innern oder an der Oberfläche im Gleichgewichte befinden wird, wenn es eine Funktion U gibt, welche die Gleichungen (6) befriedigt; hierbei sind die Funktionen $F, G, H; \alpha, \beta, \gamma$ aus der Natur des Problems zu bestimmen. Es wird sich zeigen, daß die vier oben genannten Fälle des Unipolareffektes auf einen stationären Zustand dieser Art führen.

II. Potential einiger zur Verwendung kommender Flächenbelegungen.

Für die folgenden Untersuchungen ist die Ableitung des Potentials einiger kugelförmigen Oberflächenschichten notwendig, bei denen die Dichte σ auf Parallelkreisen, deren Ebene senkrecht auf der Z -Achse steht, denselben Wert besitzt. Es sollen hier die drei Fälle

$$\sigma = \sigma_0 = \text{konst.}, \quad \sigma = \sigma_0 \frac{z}{a}, \quad \sigma = \sigma_0 \left(\frac{z}{a} \right)^2$$

zur Behandlung kommen, worin a den Halbmesser der Kugel darstellt.

Diese zu untersuchenden Potentiale V haben zunächst die Eigenschaft, die Z -Achse als Symmetrieachse der Funktionswerte zu besitzen und demnach in der Gestalt

$$(7) \quad V = \Phi_0(z) + \Phi_1(z)\rho^2 + \Phi_2(z)\rho^4 + \dots \quad [\rho^2 = x^2 + y^2]$$

ausdrückbar zu sein; ferner genügen sie im ganzen Raume ausschließlich der Oberfläche selbst der Gleichung $\Delta V = 0$. Man kann für solche Potentiale mittels einer dem Verfasser aus den Vorlesungen von Stefan bekannten Methode leicht den allgemeinen Ausdruck finden, wenn es gelingt, das Potential (V) für die Punkte der Symmetrieachse zu berechnen. Bildet man nämlich

$$\begin{aligned} \Delta V = \frac{\partial^2 \Phi_0(z)}{\partial z^2} + 2^2 \Phi_1(z) + \frac{\partial^2 \Phi_1(z)}{\partial z^2} \rho^2 + 4^2 \Phi_2(z) \rho^2 \\ + \frac{\partial^2 \Phi_2(z)}{\partial z^2} \rho^4 + \dots = 0, \end{aligned}$$

so müssen die gleich hohen Potenzen von ρ^2 für sich verschwinden; man erhält so zunächst, da $\Phi_0(z) = (V)$ ist,

$$\Phi_1(z) = -\frac{1}{2^2} \frac{\partial^2 (V)}{\partial z^2}, \quad \Phi_2(z) = \frac{1}{2^2 \cdot 4^2} \frac{\partial^4 (V)}{\partial z^4} \text{ etc.,}$$

.

und somit schließlich das gesuchte Potential V in der Form

$$(8) \quad V = (V) - \frac{1}{2^2} \frac{\partial^2 (V)}{\partial z^2} \varrho^2 + \frac{1}{2^3 \cdot 4^2} \frac{\partial^4 (V)}{\partial z^4} \varrho^4 \mp \dots$$

Da V im ganzen Raume eine eindeutige, analytisch fortsetzbare Funktion darstellt, so gilt diese Beziehung auch außerhalb der Kugel für solche Punkte, wo $z < a$, $r > a$ ist, wiewohl die Entwicklung ursprünglich unter der Voraussetzung $z > a$ durchgeführt zu denken ist.

Fall A: Es sei zunächst die Dichte der Kugelschichte $\sigma = \sigma_0 = \text{konst.}$ Dann ist für die Punkte der Z -Achse allgemein

$$\begin{aligned} (V) &= 2 \pi a^2 \sigma_0 \int_0^\pi \frac{\sin \varphi \, d\varphi}{\sqrt{a^2 + z^2 - 2 a z \cos \varphi}} = - \frac{2 \pi a^2 \sigma_0}{2 a z} \sqrt{a^2 + z^2} \int_0^\pi \frac{d u}{\sqrt{1-u}} \\ &= \frac{\pi a \sigma_0}{z} \sqrt{a^2 + z^2} \left[2 \sqrt{1-u} \right]_0^\pi, \end{aligned}$$

wobei φ den Winkel zwischen dem Radiusvektor r eines Oberflächenpunktes und der Z -Achse bedeutet und

$$\frac{2 a z}{a^2 + z^2} \cos \varphi = u$$

gesetzt ist; für innere Punkte hat man hierbei $z < a$, für äußere aber $z > a$ zu nehmen. Berücksichtigt man diesen Umstand bei der Bestimmung des Wertes $\sqrt{1-u}$ und bezeichnet das innere Potential mit dem Zeiger i , das äußere mit dem Zeiger a , so erhält man

$$(V)_i = 4 \pi a \sigma_0, \quad (V)_a = \frac{4 \pi a^3 \sigma_0}{z};$$

das vollständige Potential für beliebige Punkte wird demnach nach (8) durch

$$(9) \quad \begin{cases} \text{a) } V_i = 4 \pi a \sigma_0, \\ \text{b) } V_a = 4 \pi a^2 \sigma_0 \left[\frac{1}{z} - \frac{1}{2^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{z} \right) \varrho^2 \right. \\ \quad \left. + \frac{1}{2^3 \cdot 4^2} \frac{\partial^4}{\partial z^4} \left(\frac{1}{z} \right) \varrho^4 \mp \dots \right] \end{cases}$$

dargestellt. Da aber zugleich die Beziehung

$$V_a = \frac{4 \pi a^3 \sigma_0}{r}$$

besteht, so folgt hieraus die in den folgenden Fällen zur Anwendung gelangende Formel

$$(10) \quad r = \frac{1}{z} - \frac{1}{2z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{z} \right) \varrho^2 + \frac{1}{2 \cdot 4 z^3} \frac{\partial^4}{\partial z^4} \left(\frac{1}{z} \right) \varrho^4 \mp \dots$$

Fall B: Es habe weiter die Dichte den Wert $\sigma = \sigma_0(z/a)$. Dann hat man für die Punkte der Z-Achse allgemein

$$\begin{aligned} (V) &= 2 \pi a^2 \sigma_0 \int_0^\pi \frac{\cos \varphi \sin \varphi d \varphi}{\sqrt{a^2 + z^2 - 2 a z \cos \varphi}} = - \frac{2 \pi a^2 \sigma_0}{4 a^3 z^3} \sqrt{a^2 + z^2} \int_0^\pi \frac{u d u}{\sqrt{1-u}} \\ &= \frac{\pi \sigma_0}{2 z^3} \sqrt{a^2 + z^2} \left[2 u \sqrt{1-u} + \frac{4}{3} \sqrt{1-u^3} \right]_0^\pi; \end{aligned}$$

man erhält somit

$$(V)_i = \frac{4 \pi \sigma_0 z}{3}, \quad (V)_a = - \frac{4 \pi a^2 \sigma_0}{3 z^3}.$$

Wenn man in $(V)_a$ den Bruch $\frac{1}{z^3}$ durch $-\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{z} \right)$ ersetzt und beachtet, daß ϱ^2 von z unabhängig ist, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (10)

$$(11) \quad \begin{cases} \text{a) } V_i = \frac{4 \pi \sigma_0 z}{3}, \\ \text{b) } V_a = - \frac{4 \pi a^2 \sigma_0}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right). \end{cases}$$

Für spätere Zwecke muß hierbei hervorgehoben werden, daß die gesamte elektrische Masse einer solchen Kugelschicht Null ist, da die Elektrizitätsmengen auf der vorderen und rückwärtigen Halbkugel gleichgroß, aber entgegengesetzt bezeichnet sind.

Fall C: Endlich werde $\sigma = \sigma_0(z/a)^2$ angenommen. Man hat wieder allgemein

$$\begin{aligned} (V) &= 2 \pi a^2 \sigma_0 \int_0^\pi \frac{\cos^2 \varphi \sin \varphi d \varphi}{\sqrt{a^2 + z^2 - 2 a z \cos \varphi}} = - \frac{2 \pi a^2 \sigma_0}{8 a^3 z^3} \sqrt{a^2 + z^2} \int_0^\pi \frac{u^2 d u}{\sqrt{1-u}} \\ &= \frac{\pi \sigma_0}{4 a z^3} \sqrt{a^2 + z^2} \left[2 u^2 \sqrt{1-u} + \frac{8 u}{3} \sqrt{1-u^2} + \frac{16}{15} \sqrt{1-u^3} \right]_0^\pi. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich

$$(V)_i = \frac{4 \pi a \sigma_0}{3} + \frac{8 \pi \sigma_0 z^2}{15 a}, \quad (V)_a = \frac{4 \pi a^2 \sigma_0}{3 z} + \frac{8 \pi a^4 \sigma_0}{15 z^3}.$$

Das vollständige Potential erscheint, wenn statt $1/z^2$ der Differentialquotient $\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{x} \right)$ gesetzt und (10) berücksichtigt wird, in der Gestalt

$$(12) \quad \begin{cases} \text{a) } V_i = \frac{4\pi a \sigma_0}{3} + \frac{8\pi \sigma_0}{15a} z^2 - \frac{4\pi \sigma_0}{15a} \varrho^2, \\ \text{b) } V_a = \frac{4\pi a^3 \sigma_0}{3} \frac{1}{r} + \frac{4\pi a^4 \sigma_0}{15} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r} \right). \end{cases}$$

Berechnet man die gesamte Elektrizitätsmenge einer solchen Kugelschichte, so ergibt sich hierfür der Betrag

$$\sigma_0 \int_0^\pi \cos^2 \varphi \, d\varphi = 2\pi a^2 \sigma_0 \int_0^\pi \cos^2 \varphi \sin \varphi \, d\varphi = \frac{4\pi a^3 \sigma_0}{3}.$$

Hieraus läßt sich eine ebenfalls später zur Anwendung kommende Folgerung ableiten. Man denke sich eine Kugelschichte mit der gleichförmigen Dichte $-\sigma_0/3$ gegeben, deren Potential die Form

$$V_i = -\frac{4\pi a \sigma_0}{3}, \quad V_a = -\frac{4\pi a^3 \sigma_0}{3} \frac{1}{r}$$

besitzt, und diese Kugelschichte zur eben untersuchten hinzugefügt. Dann hat die neue, aus diesen beiden bestehende Schichte das Potential

$$(13) \quad \begin{cases} \text{a) } V_i = \frac{8\pi \sigma_0}{15a} z^2 - \frac{4\pi \sigma_0}{15a} \varrho^2, \\ \text{b) } V_a = \frac{4\pi a^4 \sigma_0}{15} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r} \right), \end{cases}$$

und die gesamte Elektrizitätsmenge dieser neuen Schichte hat den Betrag Null.

Fall D: Schließlich werde aus der Potentialfunktion (12) eine andere, später auftretende abgeleitet. Man denke sich eine Kugelschichte gegeben, welche bezüglich einer in der XZ -Ebene liegenden und zur Z -Achse unter dem Winkel $+45^\circ$ geneigten Symmetrieachse Z_0 die Dichtenverteilung $\sigma_0(z_0/a)^2$ besitzt; dann erhält man das Potential dieser Schichte, indem man in (12)

$$x_0 = \frac{x}{\sqrt{2}} - \frac{z}{\sqrt{2}}, \quad y_0 = y, \quad z_0 = \frac{z}{\sqrt{2}} + \frac{x}{\sqrt{2}}$$

setzt. Es werde eine zweite Kugelschichte von derselben Art mit der Dichtenverteilung $-\sigma_0(z'_0/a)^2$ hinzugefügt, bei welcher

die Symmetrieachse Z_0' unter dem Winkel -45° gegen die Z -Achse geneigt ist und mit ihr und Z_0 in einer Ebene liegt; das Potential dieser Schichte wird durch Einsetzen von

$$x_0' = \frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{z}{\sqrt{2}}, \quad y_0' = y, \quad z_0' = \frac{z}{\sqrt{2}} - \frac{x}{\sqrt{2}}$$

in (12) erhalten; der Radiusvektor r bleibt hierbei bei beiden Einsetzungen ungeändert. Wenn man durch Übereinanderlagerung beider Kugelschichten eine neue bildet, so ist deren Potential, wie eine einfache Rechnung zeigt, durch

$$(14) \quad \begin{cases} \text{a) } V_i = \frac{8\pi\sigma_0}{5a} x z, \\ \text{b) } V_a = \frac{8\pi a^4 \sigma_0}{15} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \end{cases}$$

gegeben. Die gesamte elektrische Masse dieser neuen Schichte hat, wie man sofort übersieht, wieder den Betrag Null.

Durch die Ausdrücke (9) bis (14) ist man, wie sich zeigen wird, in den Stand gesetzt, aus der Form der später auftretenden Potentialfunktionen sofort zu erkennen, welche Art von Oberflächenladung ihnen entspricht.

III. Bestimmung der Vektoren F , G , H .

Um die Gleichungen (6) zu benutzen, ist es notwendig, die Vektoren F , G , H , welche mit den durch das Problem gegebenen magnetischen Vektoren α , β , γ durch die Gleichungen (2) zusammenhängen, zu entwickeln. Im vorliegenden Falle einer homogen magnetisierten Kugel sind diese dadurch festgelegt, daß die magnetischen Gesamtvektoren H_i im Innern der Kugel eine Schar paralleler Geraden bilden und überall denselben Wert besitzen; die Komponenten α_i , β_i , γ_i entstehen durch Multiplikation des Gesamtvektors H_i mit den Richtungskosinus $(H_i X)$, $(H_i Y)$, $(H_i Z)$; sie haben demnach im Innern der Kugel ebenfalls in jedem Punkte eine konstante Größe. Es wird sich nun darum handeln, aus dieser Eigenschaft von α_i , β_i , γ_i die Vektoren F , G , H zunächst im Innern der Kugel zu entwickeln und sodann ihre Ausdrücke auch im äußeren Raume aufzustellen. Da nach einem bekannten Satz aus der Theorie des Magnetismus eine solche homogen magnetisierte Kugel nach außen so wirkt wie ein in ihrem Mittelpunkt be-

findlicher unendlich kleiner Magnet von gleichem magnetischen Momente, so sind hierdurch auch die von einem solchen Magnet herrührenden Vektoren F , G , H bestimmt.

Es möge vorausgesetzt werden, daß der magnetische Zustand, wie bereits gelegentlich der Aufstellung der Gleichungen (4) erwähnt wurde, durch die Anwesenheit von Molekularströmen bedingt sei. Bezüglich der Lage dieser Ströme liefert das Problem selbst den notwendigen Aufschluß. Wenn man die erste der Gleichungen (2) durch dy , die zweite durch dx differenziert und subtrahiert, so ergibt sich, da

$$(15) \quad \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} = 0$$

ist,

$$(16) \quad \begin{cases} \Delta F_i = -4\pi i_x = 0, & \Delta G_i = -4\pi i_y = 0, \\ \Delta H_i = -4\pi i_z = 0. \end{cases}$$

Hieraus erkennt man, daß im Innern der Kugel keine freien Ströme vorhanden sind; die Molekularströme haben also die Eigenschaft, daß sich an jeder Stelle der Kugel je zwei zu benachbarten Strömen gehörige und in entgegengesetzter Richtung fließende Stromteilchen in ihrer Wirkung nach außen aufheben. Es bleiben daher für die Bestimmung der Vektoren F , G , H nur die auf der Kugeloberfläche liegenden Stromteile wirksam. Da ferner im Kugellnner die magnetischen Gesamtvektoren eine Schar paralleler Geraden bilden, welche die Richtung der magnetischen Achse H_i besitzen, so müssen diese Oberflächenströme auf der Kugel in Parallelkreisen fließen, deren Ebenen senkrecht zur Achse H_i stehen. Diese Bemerkungen genügen bereits, um die Vektoren F , G , H eindeutig zu bestimmen.

Da α_i , β_i , γ_i im Innern konstante Größen sind, so werden F_i , G_i , H_i mit Rücksicht auf die Gleichungen (16) folgende Form besitzen:

$$(17) \quad \begin{cases} F_i = a_1 x + b_1 y + c_1 z, \\ G_i = a_2 x + b_2 y + c_2 z, \\ H_i = a_3 x + b_3 y + c_3 z; \end{cases}$$

es handelt sich nunmehr darum, die Koeffizienten a , b , c zu berechnen.

Es werde angenommen, daß die Richtung H_i mit der Drehungsachse Z den Winkel ϑ bilde, ferner, daß die Kugel

und mit ihr die Ebene YZ mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit Ω rotiere. Dann hat man für die Komponenten des magnetischen Vektors die Ausdrücke

$$(18) \quad \begin{cases} \alpha_i = H_i \sin \vartheta \sin \Omega t, \\ \beta_i = H_i \sin \vartheta \cos \Omega t, \\ \gamma_i = H_i \cos \vartheta. \end{cases}$$

Man betrachte nun die Lage zur Zeit $t=0$, wo also

$$\alpha_i = 0, \quad \beta_i = H_i \sin \vartheta, \quad \gamma_i = H_i \cos \vartheta$$

ist und H_i in der YZ -Ebene liegt. Da die Ströme, welche zur Entstehung der Vektoren F_i , G_i , H_i Veranlassung geben, auf der Kugeloberfläche in Kreisbahnen fließen, deren Ebenen senkrecht zur H_i -Achse stehen, so ergeben sich aus der Form der Gleichungen (4) eine Reihe von Bedingungen, welche F_i , G_i , H_i bezüglich ihres Zeichens auf gewissen, symmetrisch zu H_i liegenden Punkten erfüllen müssen. So sind zunächst für jeden Punkt Q auf der Symmetrieachse H_i , dessen Abstand vom Nullpunkte gleich ε ist, $F_i(Q_+) = F_i(Q_-)$, $G_i(Q_+) = -G_i(Q_-)$, $H_i(Q_+) = -H_i(Q_-)$ sein. Errichtet man ferner in einem solchen Punkte Q senkrecht zu H_i eine kleine Strecke δ nach aufwärts und abwärts und bezeichnet die so erhaltenen Punkte mit M_+ und M_- , so muß

$$F_i(M_+) = F_i(M_-), \quad G_i(M_+) = -G_i(M_-), \quad H_i(M_+) = -H_i(M_-)$$

sein. Zieht man weiter in Q senkrecht auf H_i in der YZ -Ebene eine kleine Strecke ζ nach rechts und links und nennt die Endpunkte N_+ und N_- , so ist

$$F_i(N_+) = -F_i(N_-), \quad G_i(N_+) = G_i(N_-), \quad H_i(N_+) = H_i(N_-).$$

Setzt man die Koordinaten dieser Punkte

$$Q \begin{cases} x = 0, \\ y = \varepsilon \sin \vartheta, \\ z = \varepsilon \cos \vartheta, \end{cases} \quad M_{\pm} \begin{cases} x = \pm \delta, \\ y = \varepsilon \sin \vartheta, \\ z = \varepsilon \cos \vartheta, \end{cases} \quad N_{\pm} \begin{cases} x = 0, \\ y = \varepsilon \sin \vartheta \pm \zeta \cos \vartheta, \\ z = \varepsilon \cos \vartheta \mp \zeta \sin \vartheta, \end{cases}$$

in (17) ein, so gewinnt man hierdurch eine Reihe von Beziehungen zwischen den Koeffizienten a_r , b_r , c_r . Die Verwendung der Gleichungen (2) liefert schließlich folgendes Gleichungssystem

$$F = b_1 y + c_1 z, \quad G = a_2 x, \quad H = a_3 x,$$

$$H_i \sin \vartheta = a_3 - c_1, \quad H_i \cos \vartheta = b_1 - a_2, \quad b_1 \sin \vartheta + c_1 \cos \vartheta = 0,$$

wozu noch, da überall

$$\frac{i_z}{i_x} = -\frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta}$$

und daher nach (4)

$$\frac{G}{H} = -\frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta}$$

ist, die weitere Gleichung

$$a_2 \sin \vartheta + a_3 \cos \vartheta = 0$$

hinzutritt. Die endgültige Bestimmung der Koeffizienten wird dadurch ermöglicht, daß man für die beiden Grenzfälle $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi/2$ die Werte von F_i , G_i , H_i unter Anwendung der aus (4) folgenden Beziehungen

$$[F_i(y=l)]_0 = -[G_i(x=l)]_0; \quad [F_i(z=l)]_{\pi/2} = -[H_i(x=l)]_{\pi/2}$$

in der Gestalt

$$(F_i)_0 = \frac{\gamma}{2} y, \quad (F_i)_{\pi/2} = -\frac{\beta}{2} z,$$

$$(G_i)_0 = -\frac{\gamma}{2} x, \quad (G_i)_{\pi/2} = 0,$$

$$(H_i)_0 = 0, \quad (H_i)_{\pi/2} = \frac{\beta}{2} x$$

berechnet und die allgemeine Lösung als die Summe dieser besonderen, von den beiden magnetischen Vektoren β und γ für sich herrührenden Lösungen betrachtet. Man erhält so

$$(19) \quad \begin{cases} F_i = \frac{H_i \cos \vartheta}{2} y - \frac{H_i \sin \vartheta}{2} z, \\ G_i = -\frac{H_i \cos \vartheta}{2} x, \\ H_i = \frac{H_i \sin \vartheta}{2} x. \end{cases}$$

Von dieser besonderen Lage der magnetischen Achse kann man schließlich zum allgemeinen Falle übergehen, der durch (17) gegeben ist. Die in einem Punkte zur Zeit t herrschenden Vektoren F_i , G_i , H_i können dadurch entstanden gedacht werden, daß sich das für die Zeit $t=0$ geltende Koordinatensystem, welchem die einfachen Gleichungen (19) entsprechen, mit der Kugel mitdreht, wodurch die in einem gewissen Punkte desselben (x_0, y_0, z_0) herrschenden Vektoren F_i^0 , G_i^0 , H_i^0 in den Punkt (x, y, z) des festen Koordinatensystems verschoben werden.

Zwischen den Koordinaten des beweglichen und jenen des festen Systems bestehen die Beziehungen

$$x_0 = x \cos \Omega t - y \sin \Omega t, \quad y_0 = y \cos \Omega t + x \sin \Omega t, \quad z_0 = z;$$

man hat nun die Vektoren F_i^0, G_i^0, H_i^0 auf die festen Achsen X, Y, Z zu projizieren und erhält so schließlich für den allgemeinen Fall

$$(20) \quad \begin{cases} F_i = \frac{H_i \cos \vartheta}{2} y - \frac{H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} z, \\ G_i = -\frac{H_i \cos \vartheta}{2} x + \frac{H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} z, \\ H_i = \frac{H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} x - \frac{H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} y. \end{cases}$$

Dieses System der F_i, G_i, H_i hat die Eigenschaft, den Gleichungen (18) und (17) zu genügen; es stellt also eine Lösung der Aufgabe dar, aus den gegebenen konstanten magnetischen Vektoren $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ ein System der F_i, G_i, H_i zu finden, welches den Gleichungen (2) und gleichzeitig der oben erwähnten Annahme über die Anordnung der Molekularströme, also der Bedingung für die homogene Magnetisierung der Kugel, entspricht.

Nachdem somit die Form der Funktionen F, G, H im Innern der Kugel bestimmt ist, kann man diese ohne Schwierigkeit auch für den äußeren Raum fortsetzen, da nach (4) F, G, H ihrem Wesen nach Potentialfunktionen sind. Betrachtet man die einzelnen Glieder der Gleichungen (20), so stellen sie die als Fall B im II. Abschnitte entwickelten Potentiale von Oberflächenschichten dar, bei welchen die wirksamen Massen die Dichten

$$\sigma_0 = \frac{3 H_i \cos \vartheta}{8 \pi}, \quad - \frac{3 H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{8 \pi} \text{ etc.}$$

besitzen und längs der durch die Variablen gekennzeichneten Achsen nach dem Gesetze $y/a, z/a$ etc. verteilt sind. Hieraus folgt aus den dort durchgeführten Rechnungen, daß das äußere Potential dieser Schichten durch

$$- \frac{a^3 H_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right), \quad \frac{a^3 H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) \text{ etc.}$$

gegeben ist. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich demnach,

daß die äußeren Werte von F , G , H , welche durch den Zeiger a von den inneren unterschieden werden sollen, die Form

$$(21) \quad \begin{cases} F_a = -\frac{a^3 H_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{a^3 H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right), \\ G_a = \frac{a^3 H_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{a^3 H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right), \\ H_a = -\frac{a^3 H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{a^3 H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) \end{cases}$$

besitzen.

Hieraus lassen sich auch die im Außenraume herrschenden magnetischen Vektoren α_a , β_a , γ_a mittels der Gleichungen (2) fortsetzen. Beachtet man, daß für diese Oberflächenpotentiale die Beziehung $\Delta(1/r) = 0$ gilt, so folgt aus (2) in leicht verständlicher Abkürzung der Schreibweise

$$(22) \quad \begin{cases} \alpha_a, \beta_a, \gamma_a = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{a^3 H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{a^3 H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{a^3 H_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \right] \\ \quad = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} (\Psi). \end{cases}$$

Die magnetischen Vektoren stellen sich also, wie es die Theorie verlangt, als Ableitungen der in der Klammer stehenden Potentialfunktion Ψ nach den betreffenden Achsenrichtungen dar. Gleichzeitig liefert (21) nach dem oben erwähnten Satze die Vektoren der Induktionskraft für den Fall eines unendlich kleinen Magneten mit den magnetischen Momentkomponenten

$$\frac{a^3 H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2}, \quad \frac{a^3 H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2}, \quad \frac{a^3 H_i \cos \vartheta}{2}.$$

IV. Allgemeiner Gang der Untersuchungen.

Mittels der eben aufgestellten Funktionen F , G , H lassen sich nunmehr die den Unipolareffekt bildenden Vorgänge beschreiben.

Als erster Punkt kommt die Frage in Betracht, wie der elektrische Zustand der Kugel und des äußeren Raumes beschaffen ist; daß sich nämlich während der Drehung freie Elektrizität bilden muß, ist infolge des Auftretens der aus den ponderomotorischen Kräften entstehenden elektrisierenden

Kräfte klar. Dieser freien Elektrizität fällt die Aufgabe zu, eine elektrostatische Gegenkraft gegen die ponderomotorischen Kräfte zu schaffen, welche diesen im Falle eines stromfreien stationären Zustandes das Gleichgewicht hält. Der Gang der Rechnungen zur Beantwortung dieser Frage ist folgender: Es wird sich zeigen lassen, daß sich die elektrisierenden Kraftkomponenten $|P|_i$, $|Q|_i$, $|R|_i$ als Derivierte einer gewissen Funktion $-U_i + \Phi_i$ nach den Achsen ergeben, also ein Potential besitzen. Da hierdurch nach den Darlegungen des I. Abschnittes das Vorhandensein eines stromfreien stationären Zustandes verwirklicht ist, hat man gemäß (6)

$$(23) \quad -U_i + \Phi_i = C,$$

wo C eine noch näher aus dem Probleme zu bestimmende Konstante bedeutet. Wenn man ferner gemäß den Gleichungen (16)

$$\frac{\partial P_i}{\partial x} + \frac{\partial Q_i}{\partial y} + \frac{\partial R_i}{\partial z} = 0$$

bildet, so erhält man wegen (15)

$$(24) \quad -\Delta U_i + \left(\frac{\partial \Xi}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) = 0.$$

Nun ist U das Potential der bei dem betrachteten Vorgange vorhandenen freien Massen, hier also jener freien Elektrizität, welche sich infolge der Rotation der Kugel in ihr und an ihrer Oberfläche ausgeschieden hat; die eben entwickelte Gleichung liefert also die Dichte dieser freien Massen in der Form

$$(25) \quad \sigma_i = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right).$$

Das Potential U_i in (23) besteht aber aus zwei Teilen, erstens dem Potentiale $U_{i(K)}$, welches von der im Kugellinnern vorhandenen freien Elektrizität herrührt, und zweitens dem Potentiale $U_{i(F)}$, welches von elektrischen Massen stammt, die durch den Unipolareffekt an der Oberfläche ausgeschieden wurden. Für das Potential $U_{i(K)}$ erhält man aus (25) den Wert

$$(26) \quad U_{i(K)} = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\frac{\partial \Xi}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}}{r} d\tau;$$

man gewinnt daher das Potential der Oberflächenschichte aus der Gleichung (23) in der Gestalt

$$(27) \quad U_{i(F)} = -C + \Phi_i - U_{i(K)}.$$

Mit Hilfe der Entwicklungen des II. Abschnittes wird man sofort zu erkennen vermögen, welche Art von Oberflächenschichten auftreten. Was die Konstante C betrifft, so kann sie als Potential einer Oberflächenschichte von gleichförmiger Dichte aufgefaßt werden; die Bestimmung dieser Dichte wird durch die Bemerkung ermöglicht, daß die Summe aller vorhandenen freien Elektrizitäten gleich Null sein muß, da durch den Unipolareffekt bloß eine Trennung der neutralen Elektrizität stattgefunden hat. Aus der Kenntnis der die Potentiale $U_{i(K)}$ und $U_{i(F)}$ liefernden freien Massenverteilung kann dann ohne Schwierigkeit auch $U_{a(K)}$ und $U_{a(F)}$ im Außenraume fortgesetzt und somit das äußere Feld bestimmt werden.

V. Elektrischer Zustand einer rotierenden, homogen magnetisierten Kugel.

Die Gleichungen (6) lauten für den vorliegenden Fall, wenn man die Ausdrücke (20), (18) und (5a) einführt und $\Omega/\mathfrak{B} = \omega$ setzt:

$$(28) \quad \begin{cases} | P_i = -\frac{\partial U_i}{\partial x} - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} z + \omega H_i \cos \vartheta \cdot x, \\ Q_i = -\frac{\partial U_i}{\partial y} - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} z + \omega H_i \cos \vartheta \cdot y, \\ R_i = -\frac{\partial U_i}{\partial z} - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} x - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} y, \end{cases}$$

oder, in leicht verständlicher Abkürzung:

$$(28) \quad \begin{cases} | P_i, Q_i, R_i = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \left[-U_i + \frac{\omega H_i \cos \vartheta}{2} (x^2 + y^2) \right. \\ \quad \left. - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} x z - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} y z \right]. \end{cases}$$

Die Gleichung (23) erhält also die Gestalt:

$$(29) \quad \begin{cases} | -U_i + \frac{\omega H_i \cos \vartheta}{2} (x^2 + y^2) - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} x z \\ \quad - \frac{\omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} y z = C, \end{cases}$$

während die Gleichung (24)

$$(30) \quad \sigma_i = - \frac{\omega \Pi_i \cos \vartheta}{2}$$

und daraus

$$(31) \quad U_{i(K)} = - \omega a^2 \Pi_i \cos \vartheta + \frac{\omega \Pi_i \cos \vartheta}{3} (x^2 + y^2 + z^2)$$

ergibt. Demnach wird gemäß (27)

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} U_{i(F)} &= - C + \omega a^2 \Pi_i \cos \vartheta - \frac{\omega \Pi_i \cos \vartheta}{6} (2z^2 - \varrho^2) \\ &- \left[\frac{\omega \Pi_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} xz + \frac{\omega \Pi_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} yz \right]. \end{aligned} \right.$$

Nach den Bemerkungen der Fälle C und D des zweiten Absatzes sind die in der Klammer stehenden Ausdrücke die Potentiale von Oberflächenschichten, welche die Eigenschaft haben, daß die auf ihnen angehäuften Elektrizitätsmenge gleich Null ist; berechnet man also die Menge der freien Elektrizität im Innern der Kugel

$$\frac{4\pi a^3}{3} \sigma_i = - \frac{2\omega a^3 \Pi_i \cos \vartheta}{3},$$

so muß sich an der Oberfläche eine dem absoluten Betrage nach gleiche positive Elektrizitätsmenge in Form einer gleichförmigen Belegung vorfinden. Aus ihrem Potentiale $2\omega a^2 \Pi_i \cos \vartheta / 3$ findet man endlich

$$(33) \quad C = \frac{\omega a^3 \Pi_i \cos \vartheta}{3}.$$

Um den elektrischen Zustand der Kugel zu beschreiben, hat man zu beachten, daß für einen Beobachter, der sich in einem und demselben Punkte der Kugeloberfläche oder des Kugellinnern befindet, der Zustand daselbst sich mit der Zeit nicht ändert, weil alle ihn kennzeichnenden Vektoren mit der Kugel rotieren. Man kann daher den Zustand für eine bestimmte Zeit $t=0$ bestimmen, wobei Π_i in der YZ -Achse liegt, und hat nun zu berücksichtigen, daß sich die Ebene $\Pi_i Z$ und die für diese Zeit gefundene Verteilung der freien Elektrizität mit der Winkelgeschwindigkeit Ω um die Z -Achse dreht.

Aus (31) und (32) unter Zuziehung von (33) folgt, daß zur Zeit $t=0$ die Verteilung der Elektrizität folgendermaßen be-

stimmt ist: Der ganze innere Raum der Kugel ist gleichförmig mit elektrischer Masse erfüllt, deren Körperdichte σ_i den Wert $-\omega H_i \cos \vartheta / 2$ hat. Ferner entsteht auf der Oberfläche der Kugel eine freie Ladung, welche die Elektrizitätsmenge $2 \omega a^3 H_i \cos \vartheta / 3$ besitzt und aus drei Teilen bestehend aufgefaßt werden kann. Den ersten Teil bildet eine Oberflächenschichte mit gleichförmiger Belegung, welche nach Fall A des II. Abschnittes, Gleichung (9a), die Flächendichte

$$\sigma_0 = \frac{\omega a H_i \cos \vartheta}{6 \pi}$$

aufweist; der zweite Teil stellt eine Kugelschichte dar, bei der nach Fall C, Gleichung (12a), die Flächendichte nach dem Gesetze $\sigma = \sigma_0 (z/a)^2$ angeordnet ist, wobei σ_0 die Größe

$$\sigma_0 = - \frac{5 \omega a H_i \cos \vartheta}{8 \pi}$$

hat; der dritte Teil ist nach Fall D, Gleichung (14a), zusammengesetzt aus zwei Schichten derselben Art, für welche die Symmetrieachsen der Dichtenanordnung in der YZ -Ebene liegen und mit der Z -Achse die Winkel $\pm 45^\circ$ bilden und wobei

$$\sigma_0 = \mp \frac{5 \omega a H_i \cos \vartheta}{16} \text{ ist.}$$

Hieraus lassen sich, da $\Xi_a, H_a, Z_a = 0$ und F_a, G_a, H_a durch (21) gegeben sind und $U_{a(K)}$, sowie $U_{a(P)}$ als Potentiale bekannter Massenverteilungen leicht berechnet werden können, auch $|P_a|, |Q_a|, |R_a|$ im äußeren Raume ohne Schwierigkeit berechnen; doch soll darauf, da die Formeln keinerlei Besonderheiten aufweisen, nicht näher eingegangen werden.

VI. Elektrischer Zustand einer rotierenden Kugelschale mit einem in ihrem Mittelpunkte befindlichen unendlich kleinen Magneten.

Es werde eine Kugelschale vorausgesetzt, für welche der innere Halbmesser a_1 , der äußere a_2 beträgt; im Mittelpunkte der Kugelschale befinde sich ein unendlich kleiner Magnet, der mit der Schale fest verbunden gedacht wird und an ihrer Drehung teilnimmt. Wenn sein magnetisches Moment gleich

$a_1^2 H_i/2$ gesetzt wird, so sind die magnetischen Kraftkomponenten durch die Gleichungen (21) dargestellt.

Setzt man die Werte (21), (5a) und (22) in (6) ein, so erhält man

$$(34) \quad \begin{cases} |P|_i = -\frac{\partial U_i}{\partial x} + \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial \Psi}{\partial x} x, \\ |Q|_i = -\frac{\partial U_i}{\partial y} + \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial \Psi}{\partial x} y, \\ |R|_i = -\frac{\partial U_i}{\partial z} - \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) \\ \quad - \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{\partial \Psi}{\partial x} x - \frac{\partial \Psi}{\partial y} y, \end{cases}$$

wobei nach (22)

$$\Psi = \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) \\ + \frac{a_1^2 \omega H_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right)$$

bedeutet. Diesen Ausdruck kann man in anderer Form darstellen, indem man beachtet, daß

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \right) - \frac{1}{r} = \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} - \frac{1}{r}, \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) x = \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right) x = \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial z} \text{ etc.},$$

ferner

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} x = \frac{\partial}{\partial x} (\Psi x) - \Psi, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} x = \frac{\partial}{\partial y} (\Psi x), \\ \frac{\partial \Psi}{\partial z} x = \frac{\partial}{\partial z} (\Psi x) \text{ etc.}$$

ist. Man erhält so nach einigen einfachen Rechnungen

$$(35) \quad |P|_i, |Q|_i, |R|_i = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \left[-U_i + \frac{\partial X}{\partial x} \right],$$

wobei

$$(36) \quad \begin{cases} X = \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial r}{\partial y} \\ \quad + \frac{a_1^2 \omega H_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial r}{\partial z} \end{cases}$$

42*



gesetzt ist. Hieraus ergibt sich zunächst

$$(37) \quad -U_i + \frac{\partial \chi}{\partial z} = C$$

und ferner aus (34)

$$(38) \quad -\Delta U_i + 2 \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0,$$

oder, wenn man für Ψ seinen Wert einsetzt:

$$(38') \quad \left\{ \begin{aligned} -\Delta U_i + 2 \left[\frac{a_1^2 \omega II_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \right. \\ \quad + \frac{a_1^2 \omega II_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \\ \quad \left. + \frac{a_1^2 \omega II_i \cos \vartheta}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \right) \right] \end{aligned} \right\}.$$

Um $U_{i(K)}$ zu berechnen, möge zunächst die im Innern der Kugelschale ausgeschiedene freie Elektrizitätsmenge bestimmt werden, indem man

$$-\frac{1}{4\pi} \int \Delta_i U d\tau$$

bildet. Die hierbei auftretenden Integrale

$$\int \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = -3 \int \frac{xz}{r^5} d\tau$$

und

$$\int \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = -3 \int \frac{yz}{r^5} d\tau$$

sind infolge der Symmetrie der Kugel gleich Null; ebenso verschwindet das dritte Integral

$$\int \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = - \int \left(\frac{1}{r^3} - 3 \frac{z^2}{r^5} \right) d\tau,$$

wenn man $z = r \cos \varphi$ und $d\tau = 2\pi r^2 \sin \varphi d\tau d\varphi$ setzt, so daß also im vorliegenden Falle die innerhalb der Kugelschale entstehende Gesamtmenge der freien Elektrizität Null ist. Der Grund hierfür ist leicht zu ersehen, wenn man aus der Gleichung (38') die in den einzelnen Punkten entstehende Dichte der freien Elektrizität genauer untersucht. Die Gesamtdichte σ besteht nämlich aus drei Einzeldichten $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, welche durch die Beziehungen

$$\sigma_1 = -\frac{3 a_1^2 \omega II_i \sin \vartheta \sin \Omega t x z}{4 \pi r^3}, \quad \sigma_2 = -\frac{3 a_1^2 \omega II_i \sin \vartheta \cos \Omega t y z}{4 \pi r^3},$$

$$\sigma_3 = \frac{a_1^2 \omega II_i \cos \vartheta}{4 \pi r^3} \left(1 - 3 \frac{z^2}{r^2} \right)$$

gegeben sind. Wie man zeigen kann, lassen sich σ_1 und σ_2 in einfacher Weise aus der Dichte σ_3 ableiten, weshalb diese zuerst betrachtet werden soll.

Denkt man sich die Kugelschale in konzentrische, unendlich dünne Schichten mit der Dicke dv zerlegt, so besteht die ihr entsprechende Dichtenverteilung im Abstände v vom Mittelpunkte aus einer über dieser Schichte gleichförmig ausbreiteten Ladung mit der Dichte

$$\sigma_0 = \frac{a_1^2 \omega \Pi_1 \cos \vartheta}{4 \pi v^3}$$

und aus einer Ladung mit der Dichte

$$\sigma_0 = - \frac{3 a_1^2 \omega \Pi_1 \cos \vartheta}{4 \pi v^3},$$

welche symmetrisch zur Z -Achse nach dem Gesetze $(z/v)^2$ angeordnet ist. Die in jeder einzelnen Schichte entstehende gesamte freie Elektrizität ist aber nach den Ausführungen des II. Abschnittes Null, daher auch ihre Summe. Das von dieser freien Ladung herrührende Potential kann man mittels der Gleichungen (9) und (12) der Fälle A und C des II. Abschnittes berechnen, indem man in die Größen V für σ_0 die eben entwickelten Werte, sowie für a die Variable v einführt und das Integral $\int V dv$ bildet.

Wenn man weiter mit Benutzung der im Falle D durchgeführten Entwicklungen eine Kugelschichte voraussetzt, welche bezüglich einer in der XZ -Ebene liegenden und zur Z -Achse unter $+45^\circ$ geneigten Symmetrieachse Z_0 die Dichtenverteilung

$$\frac{a_1^2 \omega \Pi_1 \sin \vartheta \sin 2t}{8 \pi v^3} \left[1 - 3 \left(\frac{z_0}{v} \right)^2 \right]$$

besitzt und eine zweite Schichte mit derselben Dichte ungleichnamiger Elektrizität hinzufügt, deren Symmetrieachse unter -45° gegen die Z -Achse geneigt ist, so liefern beide zusammen eine Dichtenverteilung, die durch die Differenz

$$- \frac{3 a_1^2 \omega \Pi_1 \sin \vartheta \sin 2t}{4 \pi v^3} \frac{x z}{v^3}$$

dargestellt wird und demnach mit der Dichte σ_1 , oder, wenn statt der X -Achse die Y -Achse betrachtet wird, mit der Dichte σ_2 übereinstimmt. Die von den Dichten σ_1 und σ_2 herrührenden

Potentiale können demnach dadurch gefunden werden, daß man in den Gleichungen (14) des Falles D des II. Abschnittes innerhalb der Größen V für σ_0 die Werte

$$= \frac{3 a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta (\sin \Omega t, \cos \Omega t)}{4 \pi v^3} x z, \frac{y z}{v^3}$$

sowie für a die Variable v einführt und wieder die Integrale $\int V dv$ bildet. Die Grenzen der Integration sind hierbei durch die Bedingung gegeben, daß der betrachtete Punkt (x, y, z) ein innerer oder ein äußerer ist.

Führt man die Rechnungen durch, so erhält man folgende in leichtverständlicher Abkürzung geschriebene Formeln:

$$(39) \begin{cases} U_i(\sigma_i, \sigma_0) = \left| \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta (\sin \Omega t, \cos \Omega t)}{5 v^3} x z, y z \right|_{v_i}^{v_0}, \\ U_i(\sigma_0) = \left| \frac{a_1^2 \omega H_i \cos \vartheta}{15 v^3} (2 z^2 - \varrho^2) \right|_{v_i}^{v_0}; \\ U_a(\sigma_i, \sigma_0) = - \left| \frac{v^3 a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta (\sin \Omega t, \cos \Omega t)}{10} \frac{\partial^3}{\partial x \partial x} \left(\frac{1}{r} \right), \frac{\partial^3}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \right|_{v_i}^{v_0}, \\ U_a(\sigma_0) = - \left| \frac{v^3 a_1^2 \omega H_i \cos \vartheta}{10} \frac{\partial^3}{\partial x^3} \left(\frac{1}{r} \right) \right|_{v_i}^{v_0}. \end{cases}$$

Um das gesamte Potential $U = U_{(\sigma_i)} + U_{(\sigma_0)} + U_{(\sigma_a)}$ für einen inneren Punkt der Kugelschale zu berechnen, hat man zu beachten, daß es sich aus zwei Teilen zusammensetzt, nämlich aus den durch (39) bestimmten inneren Potentialen, worin zwischen den Grenzen $v = r$ bis $v = a_2$ zu integrieren ist, und aus den in (39) entwickelten äußeren Potentialen mit den Integrationsgrenzen $v = a_1$ bis $v = r$. Es ergibt sich so nach einigen einfachen Rechnungen in abgekürzter Schreibung

$$(40) \begin{cases} U_{(K)} = \frac{a_1^2 \omega H_i \sin \vartheta (\sin \Omega t, \cos \Omega t)}{2} \\ \left[\frac{2}{5 a_1^3} x z, y z + \frac{a_1^2}{5} \frac{\partial^3}{\partial x \partial x} \left(\frac{1}{r} \right), \frac{\partial^3}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\partial^3 r^2}{\partial x \partial x}, \frac{\partial^3 r}{\partial y \partial x} \right] \\ + \frac{a_1^2 \omega H_i \cos \vartheta}{2} \left[\frac{2}{15 a_1^3} (2 z^2 - \varrho^2) + \frac{a_1^2}{5} \frac{\partial^3}{\partial x^3} \left(\frac{1}{r} \right) \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \frac{1}{r} + \frac{\partial^3 r}{\partial x^3} \right]. \end{cases}$$

Hieraus erhält man schließlich mit Berücksichtigung der Gleichungen (27) und (37)

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} U_i(r) = & - \left[\frac{a_1^2 \omega H_1 \sin \vartheta \sin \Omega t}{5 a_1^3} x z + \frac{a_1^2 \omega H_1 \sin \vartheta \cos \Omega t}{5 a_1^3} y z \right. \\ & \left. + \frac{a_1^2 \omega H_1 \cos \vartheta}{15 a_1^3} (2 z^2 - \rho^2) \right] \\ & - \left[\frac{a_1^2 \omega H_1 \sin \vartheta \sin \Omega t}{10} \frac{\partial^3}{\partial x \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{a_1^2 \omega H_1 \sin \vartheta \cos \Omega t}{10} \frac{\partial^3}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r} \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{a_1^2 \omega H_1 \cos \vartheta}{10} \frac{\partial^3}{\partial z^3} \left(\frac{1}{r} \right) \right] \\ & + \frac{a_1^2 \omega H_1 \cos \vartheta}{3} \frac{1}{r} - C, \end{aligned} \right.$$

worin noch die Konstante C aus der Bedingung zu bestimmen ist, daß die algebraische Summe aller auftretenden Elektrizitätsmengen gleich Null sein muß. Wie schon erwähnt, ist die Gesamtmenge der innerhalb der Kugelschale gebildeten freien Elektrizität gleich Null; die in der Klammer stehenden Ausdrücke bilden aber, wie im II. Abschnitte auseinandergesetzt wurde, Schichten, für welche die gesamte freie Elektrizität ebenfalls gleich Null ist; dagegen stellt das Glied mit $1/r$ eine auf der äußeren Kugelfläche vorhandene freie Elektrizitätsmenge dar, welche demnach durch eine entsprechende Menge freier, ungleichnamiger Elektrizität auf der äußeren Kugelfläche aufgehoben werden muß. Hieraus folgt, daß

$$C = \frac{a_1^2 \omega H_1 \cos \vartheta}{3}$$

zu wählen ist, wodurch nunmehr alle in Frage kommenden Glieder vollkommen bestimmt sind.

Der elektrische Zustand der Kugelschale ist also folgender: In ihrem Innern entstehen Schichten freier Elektrizität, welche sich insgesamt aus den im Falle C des II. Abschnittes beschriebenen ableiten lassen, wobei die Dichten nach bestimmten Achsen Z , nach dem Gesetze $(z/r)^3$ symmetrisch angeordnet sind und ihrer Größe nach der dritten Potenz ihres Abstandes vom Mittelpunkte verkehrt proportional sind; die in diesen Schichten und somit in der ganzen Kugelschale auftretende Gesamtmenge der freien Elektrizität ist gleich Null. Ferner entstehen an den beiden Grenzflächen der Kugelschale Oberflächenschichten freier Elektrizität von derselben Art, außer-

dem aber noch je eine Schichte mit gleichförmiger Dichte, deren Vorzeichen an der inneren und äußeren Oberfläche entgegengesetzt ist.

Aus den Gleichungen (39) und (40) ergibt sich eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Schichten. Man bilde das Potential eines innerhalb des Hohlraumes der Kugelschale liegenden Punktes $r < a_1$ zunächst für die in der Schale entstehende freie Elektrizität, indem man in (39) v zwischen den Grenzen a_1 und a_3 integriert; zu diesem Integrale füge man das Potential der eben beschriebenen Flächenschichten hinzu, indem man mit Hilfe der Gleichungen (13) und (14) aus den äußeren Potentialen V_a die inneren V_i ableitet. Dann folgt nach einigen einfachen Rechnungen für das Potential eines inneren Punktes

$$U_i = - \frac{\omega H_i \cos \vartheta}{6} (2z^2 - \rho^2) - \left[\frac{\omega H_i \sin \vartheta \sin \Omega t}{2} xz + \frac{\omega H_i \sin \vartheta \cos \Omega t}{2} yz \right].$$

Mit Rücksicht auf die Gleichung (32) und auf den Umstand, daß die Potentiale der Kugelschichten mit gleichförmiger Dichte bezüglich eines Punktes des Hohlraumes und ebenso die Potentiale der freien Masse der Vollkugel und ihrer gleichförmigen Belegung bezüglich eines Punktes der Kugelschale sich aufheben, ergibt sich hieraus, daß weder die Potentialverhältnisse und somit der elektrische Zustand im Innern einer magnetisierten homogenen Vollkugel durch die Anlegung einer leitenden Schale noch jene einer leitenden Schale durch die Einführung einer solchen Kugel in ihren Hohlraum geändert wird. Man kann also sagen, daß ein unendlich kleiner Magnet auch bezüglich des Unipolareffektes durch eine entsprechende homogen magnetisierte Kugel ersetzt werden kann, da die Potentialverhältnisse der Kugelschale hierdurch die gleichen bleiben.

VII. Elektrischer Zustand einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortschreitenden homogen magnetisierten Kugel.

Was die Vektoren F_i , G_i , H_i in diesem Falle betrifft, so haben sie für eine bestimmte Zeit t die in (20) berechneten Werte, nur ist statt Ωt eine konstante Größe s ein-

zuführen, welche den Winkel zwischen der Projektion der magnetischen Achse auf die XY -Ebene und der Y -Achse angibt, und weiter sind die Variablen x, y, z durch $x-a, y-b, z-c$ zu ersetzen, wo a, b, c die Koordinaten des Kugelmittelpunktes zur Zeit t darstellen. Die Gleichungen (6) können mit Benutzung von (2) und der Beziehung

$$\frac{d.}{dt} = \frac{\partial.}{\partial t} + \frac{\partial.}{\partial x} c_x + \frac{\partial.}{\partial y} c_y + \frac{\partial.}{\partial z} c_z$$

auch auf die Form

$$(42) \quad \begin{cases} |P|_t = -\frac{\partial U_t}{\partial x} - \frac{1}{3} \frac{dF_t}{dt} + \left(\frac{\partial F_t}{\partial x} k_x + \frac{\partial G_t}{\partial x} k_y + \frac{\partial H_t}{\partial x} k_z \right), \\ |Q|_t = -\frac{\partial U_t}{\partial y} - \frac{1}{3} \frac{dG_t}{dt} + \left(\frac{\partial F_t}{\partial y} k_x + \frac{\partial G_t}{\partial y} k_y + \frac{\partial H_t}{\partial y} k_z \right), \\ |R|_t = -\frac{\partial U_t}{\partial z} - \frac{1}{3} \frac{dH_t}{dt} + \left(\frac{\partial F_t}{\partial z} k_x + \frac{\partial G_t}{\partial z} k_y + \frac{\partial H_t}{\partial z} k_z \right) \end{cases}$$

gebracht werden, welche sich hier deswegen für die Berechnung besser eignet, weil im vorliegenden Falle

$$\frac{d}{dt}(F_t, G_t, H_t)$$

verschwindet. Mit Rücksicht auf (5b) erhält man hieraus

$$(43) \quad \begin{cases} |P|_t = -\frac{\partial U_t}{\partial x} + \frac{k H_t \sin \vartheta \cos \varepsilon}{2} = 0, \\ |Q|_t = -\frac{\partial U_t}{\partial y} - \frac{k H_t \sin \vartheta \sin \varepsilon}{2} = 0, \\ |R|_t = -\frac{\partial U_t}{\partial z} = 0, \end{cases}$$

oder

$$(44) \quad \begin{cases} |P|_t, |Q|_t, |R|_t = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \left[-U_t + \frac{k H_t \sin \vartheta \cos \varepsilon}{2} x - \frac{k H_t \sin \vartheta \sin \varepsilon}{2} y \right] \end{cases}$$

und dementsprechend

$$(45) \quad -U_t + \frac{k H_t \sin \vartheta \cos \varepsilon}{2} x - \frac{k H_t \sin \vartheta \sin \varepsilon}{2} y = C.$$

Ferner liefert (43)

$$(46) \quad -\Delta U_t = 0,$$

d. h., im Innern der Kugel entsteht keine freie Elektrizität; da andererseits die in (44) auftretenden Glieder nach Fall B

des II. Abschnittes, Gleichung (11a), Potentialen von Oberflächenschichten entsprechen, welche die gesamte freie Elektrizität Null mit sich führen, so folgt hieraus, daß auch C gleich Null zu setzen ist.

Der elektrische Zustand der Kugel ist also folgender: Im Innern der Kugel entsteht keine freie Elektrizität. Die Oberfläche ladet sich mit einer Flächenschichte von der im Falle B des II. Abschnittes beschriebenen Form, für welche die Symmetrieachse der Dichtenanordnung in der XY -Ebene liegt und mit der Y -Achse den Winkel ε bildet. Die Dichtenverteilung längs dieser Symmetrieachse erfolgt, wenn diese als Z_0 -Achse eines dieselbe XY -Ebene besitzenden Koordinatensystems gewählt wird, nach dem Gesetze $\sigma = \sigma_0 (z_0/a)$, worin

$$\sigma_0 = \frac{3 k II_i \sin \vartheta}{8 \pi}$$

ist. Das äußere Feld kann wieder leicht mittels der Gleichungen (21) bestimmt werden, worin Ωt durch ε zu ersetzen und

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}} \quad \text{ist.}$$

VIII. Elektrischer Zustand einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortschreitenden Kugelschale mit einem in ihrem Mittelpunkt befindlichen unendlich kleinen Magneten.

Es werde wieder das Moment des Magneten gleich $a_1^2 II_i/2$ gesetzt und berücksichtigt, daß

$$\frac{d}{dt}(F, G, H) = 0$$

ist. Dann liefert die Einsetzung der Werte (21) in (42)

$$(47) \quad \begin{cases} |P|_i = -\frac{\partial U_i}{\partial x} + \frac{\partial H_a}{\partial x} k = 0, \\ |Q|_i = -\frac{\partial U_i}{\partial y} + \frac{\partial H_a}{\partial y} k = 0, \\ |R|_i = -\frac{\partial U_i}{\partial z} + \frac{\partial H_a}{\partial z} k = 0. \end{cases}$$

Hieraus folgt, wenn für H_a sein Wert aus (21) eingeführt wird,

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} |P|_i, |Q|_i, |R|_i = \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \\ \left[-U_i - \frac{a_1^2 k II_i \sin \vartheta \cos \varepsilon}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{a_1^2 k II_i \sin \vartheta \sin \varepsilon}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) \right], \end{array} \right.$$

sowie

$$(49) -U_i - \frac{\alpha_i^2 k II_i \sin \vartheta \cos \varepsilon}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{\alpha_i^2 k II_i \sin \vartheta \sin \varepsilon}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) = C,$$

ferner, da $\Delta(1/r)$ im ganzen Raume der Kugelschale verschwindet,

$$(50) -\Delta U_i = 0;$$

es entsteht daher wie im vorhergehenden Falle im Innern der Schale keine freie Elektrizität. Da nach Fall B des II. Abschnittes, Gleichung (11b), für die entstehende Oberflächenschichte an der inneren Kugelschale der Gesamtbetrag der freien Elektrizität ebenfalls Null ist, so muß auch C gleich Null gesetzt werden.

Der elektrische Zustand der Kugel ist demnach folgendermaßen charakterisiert: Weder im Innern noch an der äußeren Oberfläche der Kugelschale entsteht freie Elektrizität. Die innere Oberfläche ladet sich hingegen mit einer Schichte freier Elektrizität, welche sowohl ihrem Vorzeichen wie ihrer Größe nach vollkommen mit der im vorhergehenden Falle beschriebenen übereinstimmt und somit wieder die Bedingung der Ersetzbarkeit des Magneten mit einer homogen magnetisierten Kugel erfüllt. Ebenso erkennt man, daß das äußere Feld durch dieselben Ausdrücke wie vorhin dargestellt wird.

IX. Der Unipolarstrom.

Wenn zwei Punkte der bewegten Kugel durch einen fest bleibenden Draht in leitende Verbindung gesetzt werden, so entsteht im allgemeinen im Drahte ein Strom, welcher als *Unipolarstrom* bezeichnet werden soll. Es tritt demnach in dem aus dem Drahte und der Kugel gebildeten Leitersystem eine elektromotorische Kraft auf, welche, auf die Einheit der elektrischen Masse bezogen, durch

$$(51) E = \int_C [P] dx + [Q] dy + [R] dz$$

gegeben ist. Hierbei ist die Integration im Sinne einer positiven Drehung längs einer geschlossenen Kurve C vorzunehmen, welche im äußeren Raume durch den Draht gebildet wird,

im inneren aber von den Berührungspunkten der Kugel ganz beliebig gezogen werden kann. Es ließ sich im X. Abschnitt der ersterwähnten Arbeit aus dieser Gleichung mit Hilfe der Stokesschen Transformation der Unipolareffekt bei der Drehung eines langen und dünnen zylinderförmigen Magnetstabes ableiten und zeigen, daß an den Berührungspunkten des ruhenden Drahtes mit dem rotierenden Körper die aus der ponderomotorischen Wirkung entstehende elektrisierende Kraft eine Sprungstelle besitzt, indem dort die Kraftkomponenten von den im Körper herrschenden Werten auf Null sinken; diese Stellen können in gewisser Hinsicht als Sitz der elektromotorischen Kraft des Unipolarstromes bezeichnet werden. Die Gleichung (51) liefert aber in dem Falle, daß ein stationärer stromfreier Zustand vorhanden ist und demnach $|P_i|$, $|Q_i|$, $|R_i|$ im Innern des Körpers verschwinden, auch unmittelbar einen brauchbaren Ausdruck, indem man in (51)

$$|P_i| = |Q_i| = |R_i| = 0,$$

$$|P_a|, |Q_a|, |R_a| = -\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} (U_a) - \frac{1}{\mathfrak{A}} \frac{\partial}{\partial t} (F_a, G_a, H_a)$$

einsetzt. Bezeichnet man mit M_1 , M_2 die Berührungspunkte des Drahtes mit dem rotierenden Körper und denkt sich die Umkreisung in positivem Sinne ausgeführt, so liefert (51)

$$(52) \quad E = U_{M_1} - U_{M_2} - \frac{1}{\mathfrak{A}} \frac{\partial}{\partial t} \int_{M_1}^{M_2} F_a dx + G_a dy + H_a dz.$$

Von Interesse ist ein ganz allgemeiner Satz, welcher sich aus dieser Gleichung ergibt. Man setze einen Rotationskörper voraus, dessen geometrische Rotationsachse auch zugleich die Drehungsachse darstellt und bei dem die Flächen gleicher magnetischer Kraft ebenfalls Rotationsflächen darstellen, deren geometrische Rotationsachse mit der Drehungsachse zusammenfallen. Wenn man eine Ebene durch die Drehungsachse legt und das in ihr liegende System der Kraftlinien gezeichnet denkt, so wird sich bei der Drehung der Ebene um diese Achse eine Folge solcher kongruenter Systeme ergeben; es soll diese Anordnung der Kraftlinien als vollkommen symmetrisch

zur Drehungsachse bezeichnet werden. Dann verschwinden die Ausdrücke

$$\frac{\partial F}{\partial t}, \quad \frac{\partial G}{\partial t}, \quad \frac{\partial H}{\partial t},$$

da sonst α, β, γ Funktionen der Zeit wären, während sie nach der Annahme in einem festen Punkte des Raumes einen von der Zeit unabhängigen Wert besitzen, mag sich nun das magnetische Feld um die Drehungsachse des Körpers mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit drehen oder in Ruhe bleiben; daher nimmt (52) die einfache Gestalt

$$(53) \quad E = U_{M_1} - U_{M_2}$$

an, da das zweite Integral verschwindet. Nun hängt aber U in diesem Falle nach den Entwicklungen der vorhergehenden Abschnitte bloß von den Werten Ξ, H, Z ab, und diese Werte enthalten neben der Winkelgeschwindigkeit nur die magnetischen Vektoren α, β, γ , nicht aber deren Ableitungen nach der Zeit. Hieraus muß man schließen, daß es für die Größe von U ganz gleichgültig ist, ob sich das magnetische Feld mit dem Körper um dessen geometrische Rotationsachse dreht, oder ob es ruht und der Körper allein rotiert. Das heißt mit anderen Worten: Der Unipolareffekt ist in dem hier betrachteten Falle ganz unabhängig davon, ob der Rotationskörper vollkommen symmetrisch zur Drehungsachse magnetisiert ist, also bei der Drehung sein magnetisches Feld mit sich führt, oder ob er einen unmagnetischen Leiter darstellt, welcher sich in einem ruhenden, von äußeren magnetischen Kräften herrührenden und zur Drehungsachse vollkommen symmetrisch angeordneten Felde dreht. Auf den Fall einer Kugel bezogen, ist also die Auflösung der Aufgabe, den Unipolarstrom einer parallel zur Drehungsachse homogen magnetisierten Kugel zu finden, gleichbedeutend mit jener, den Unipolarstrom einer leitenden rotierenden Kugel in einem parallel zur Drehungsachse homogenen magnetischen Felde zu bestimmen. Hinsichtlich der Größe des Unipolarstromes ist hierbei vorausgesetzt, daß der Konvektionsstrom der ausgeschiedenen freien Elektrizität in seiner magnetischen Wirkung, welche eine Größe zweiter Ordnung von ω darstellt, vernachlässigt werden kann.

Es möge nunmehr der besondere Fall einer homogen

magnetisierten Kugel näher untersucht werden, da die Behandlung der anderen Fälle formell die gleiche bleibt.

Betrachtet man die Gleichung (52), so bietet das zweite Integral die Unbequemlichkeit dar, einen von der Form der Drahtkurve abhängigen Wert zu haben. Man kann es aber in einer leicht zu deutenden Form umgestalten, indem man beachtet, daß gemäß (20)

$$(54) \quad F \frac{x}{r} + G \frac{y}{r} + H \frac{z}{r} = F \frac{dx}{dr} + G \frac{dy}{dr} + H \frac{dz}{dr} = 0$$

ist. Zieht man also vom Nullpunkte der Kugel zu den Punkten M_1 , M_2 die Halbmesser und bildet längs dieser die Integrale

$$-\frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{M_1, M_2} F dx + G dy + H dz,$$

so ergeben sie die Werte Null; man kann sie also zu (52) ohne Änderung des Betrages von E hinzufügen und erhält so

$$(55) \quad E = U_{M_1} - U_{M_2} - \frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \int_C F dx + G dy + H dz,$$

wobei die Kurve C jetzt aus den vom Nullpunkte zu den Punkten M_1 und M_2 gezogenen Halbmessern und dem Drahte $\overline{M_1 M_2}$ besteht und wieder im positiven Sinne zu durchlaufen ist. Dieses Integral ist aber nach dem Stokesschen Satze in der Form

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \int_C F dx + G dy + H dz \\ &= -\frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \int \alpha dy dz + \beta dx dz + \gamma dx dy \\ &= -\frac{1}{\mathfrak{B}} \frac{\partial}{\partial t} \int H df \cos(\Pi, N) \end{aligned}$$

darstellbar, wo (Π, N) den Winkel zwischen der Normale des Flächenteilchens df und dem gesamten magnetischen Vektor Π bedeutet; es stellt, wie man sofort erkennt, die elektromagnetische Induktion dar, welche in dem Drahtstücke $\overline{M_1 M_2}$

infolge der Änderung der Kraftlinien während der Zeit dt erregt wird. Dieser Teil hat aber mit dem eigentlichen Unipolareffekt gar nichts zu tun, da er auch auftreten würde, wenn die Kugel stillstehen und bloß das magnetische Feld sich drehen würde; man ersieht dies sofort daraus, daß in den Gleichungen (20) die Größe Ω die Bedeutung der Winkelgeschwindigkeit des magnetischen Feldes besitzt, also an der Oberfläche der Kugel keinen Sprung erleidet. Die gesamte im Drahtstücke $M_1 M_2$ erregte Induktion besteht also aus zwei Teilen, wovon der erste eine elektromotorische Kraft $U_{M_1} - U_{M_2}$ erzeugt und als *eigentliche unipolare Induktion* bezeichnet werden kann, während der zweite die im Drahtstücke auftretende elektromagnetische Induktion mit der elektromotorischen Kraft

$$- \frac{1}{8} \frac{\partial}{\partial t} \int H df \cos(H, N_\rho)$$

liefert. Die Größe

$$E = U_{M_1} - U_{M_2}$$

stellt die *elektromotorische Kraft des eigentlichen Unipolarstromes* dar und entspricht dem Falle, daß sich ein vollkommen symmetrisch zur geometrischen Rotationsachse magnetisierter Rotationskörper um diese Achse dreht.

Bezüglich der Gleichung (53) ist zu bemerken, daß in ihr statt U_a auch U_i gesetzt werden kann, wie man aus der Stetigkeit der Potentialfunktion an der Kugeloberfläche leicht erkennt. Der Unipolarstrom kommt demnach dadurch zustande, daß zwei Punkte der Kugel miteinander in leitende Verbindung gebracht werden, welche sich infolge der Drehung auf verschieden hohe Potentiale geladen haben. *Der prinzipielle Unterschied zwischen unipolarer und elektromagnetischer Induktion besteht also darin, daß erstere durch ein elektrostatisches Potentialgefälle, letztere durch Änderung der Kraftlinienzahl innerhalb einer bewegten Fläche bestimmt ist.*

Es ist von Interesse, die Größe der elektromotorischen Kraft für die beiden ausgezeichneten Fälle zu berechnen, daß erstens der magnetische Gesamtvektor H_i in einer zur Drehungsachse senkrechten Ebene liegt und zweitens in die Richtung dieser Achse fällt; es wird sich dadurch die Möglichkeit bieten, sie mit der bei der gewöhnlichen elektromagnetischen Induktion auftretenden elektromotorischen Kraft zu vergleichen.

Fall A: Man setze $\vartheta = 90^\circ$ und nehme der Einfachheit wegen an, daß sich der Draht in der XZ -Ebene befinde und somit $y = 0$ sei. Dann wird unter Berücksichtigung der Gleichungen (29) und (33)

$$E = - \frac{\omega \Pi_i \sin \Omega t}{2} [(xz)_{M_1} - (xz)_{M_2}].$$

Es entsteht daher im Drahte ein *Wechselstrom*, für den ein Maximum der elektromotorischen Kraft eintritt, wenn die Punkte M_1 und M_2 die Endpunkte von Halbmessern bilden, welche miteinander den Winkel 90° einschließen und gleichzeitig die Achsenwinkel XZ halbieren. In diesem Falle ist je nach der Lage der Punkte M_1 und M_2

$$(xz)_{M_1} = \pm \frac{a^2}{2} \quad \text{und} \quad (yz)_{M_2} = \mp \frac{a^2}{2},$$

also

$$E_m = \mp \frac{a^2 \omega \Pi_i}{2},$$

wobei das Vorzeichen die Richtung des Unipolarstromes angibt.

Fall B: Setzt man $\vartheta = 0$ und betrachtet wieder einen in der XZ -Ebene gelegenen Draht, so ist

$$E = \frac{\omega \Pi_i}{2} [x_{M_1}^2 - x_{M_2}^2].$$

Es entsteht jetzt ein *Gleichstrom*, dessen elektromotorische Kraft denselben Maximalwert

$$E_m = \mp \frac{a^2 \omega \Pi_i}{2}$$

hat, wenn M_1 und M_2 je einen Endpunkt der X - und der Z -Achse bilden, sodaß also $x_{M_1} = 0$ oder $\pm a$, $x_{M_2} = \pm a$ oder 0 ist; dieselbe Größe der elektromotorischen Kraft ergibt sich aber auch, wenn man einen beliebigen anderen Punkt des Äquators mit dem Endpunkte der Z -Achse verbindet, da für diesen ebenfalls $x^2 + y^2 = \varrho^2 = a^2$ ist.

Man setze nun zur Vergleichung mit der elektromagnetischen Induktionskraft ein zur Y -Achse homogenes magnetisches Feld voraus, dessen magnetische Vektoren durch $\alpha = 0$, $\beta = \Pi_i$, $\gamma = 0$ gegeben sind. In diesem Felde möge sich ein kreisförmiger Leiter um die Z -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit Ω drehen, wodurch in ihm ein Wechselstrom induziert wird. Bringt man die Stromableitungen möglichst nahe an

der Z -Achse an, so kann man, da $U_{M_1} - U_{M_2}$ dann zu vernachlässigen ist, von dem Einflusse des auftretenden Unipolareffektes absehen und erhält für die elektromotorische Kraft den Wert

$$E' = -\frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial t} (II_1 f \cos \varphi) = \pi a^2 \omega II_1 \sin \varphi,$$

wobei φ den Winkel zwischen der Normalen der Kreisebene und der Y -Achse bedeutet. Bezüglich dieses Winkels ist zu bemerken, daß er alle Werte von $-\pi/2$ bis $+\pi/2$ durchläuft, wenn der kreisförmige Leiter von der YZ -Ebene ausgehend eine vollkommene Kugelfläche beschreibt. Das Maximum der elektromotorischen Kraft tritt für $\varphi = \pm 90^\circ$ ein und hat die Größe

$$E_m' = \pm \pi a^2 \omega II_1,$$

wobei sich das Vorzeichen wieder auf die Stromrichtung bezieht.

Aus diesen Entwicklungen ergibt sich das elektrotechnisch bemerkenswerte Ergebnis, daß die durch den Unipolareffekt erzeugte elektromotorische Kraft durchwegs von derselben Größenordnung wie jene der elektromagnetischen Induktion ist; eine entsprechend konstruierte Unipolarmaschine würde also im allgemeinen denselben elektrotechnischen Effekt wie die gebräuchlichen Dynamomaschinen liefern. Es läßt sich in dem hier durchgeführten Falle einer Kugel ohne Schwierigkeit zeigen, daß eine aus einer großen Anzahl von Drähten gewickelte Kugel (bez. kugelhähnliche Fläche) unter Anwendung passender Kommutatoren bei ihrer Rotation im homogenen magnetischen Felde dieselbe Stromstärke liefert wie eine mit gleicher Winkelgeschwindigkeit sich drehende leitende Vollkugel, von deren Äquator beiderseits zur positiven und negativen Z -Achse dieselbe Anzahl von ruhenden Drähten geführt wird, als halbe Windungen angewendet wurden; doch soll in Hinblick auf die rein theoretische Seite dieses Aufsatzes die rechnerische Durchführung hierfür unterbleiben. Wenn man berücksichtigt, daß für praktische Zwecke statt der Vollkugel auch andere Körperformen, beispielsweise Scheiben oder Kreisringe, verwendet werden können und daß beim Unipolareffekt die Wicklungen des rotierenden Körpers ganz wegfallen, so erscheint es immerhin von Belang, auf dieses Ergebnis auf-

merksam gemacht zu haben. Es sei erwähnt, daß wohl zuerst Grottrian¹⁾ eine derartige Unipolarmaschine konstruiert hat.

X. Unipolareffekt einer Kugel von den Abmessungen der Erde.

Die gefundenen Ergebnisse sollen schließlich zur Beantwortung der Frage angewendet werden, ob etwa die elektrische Ladung der Erde durch ihren Unipolareffekt erklärt werden kann. Wenngleich der magnetische Zustand der Erde nicht genügend bekannt ist, um diese Frage genau zu lösen, kann man doch aus den Größenverhältnissen, die sich aus den vorausgegangenen Entwicklungen ergeben, einige Schlüsse darüber ziehen. Was die Bewegung der Erdkugel betrifft, so kommt erstens ihre Achsendrehung und zweitens ihr Umlauf um die Sonne in Betracht, welche letztere Bewegung für die Berechnungen annähernd als geradlinig betrachtet werden kann; für den magnetischen Zustand sind hinsichtlich dieser Größenverhältnisse zwei Vorstellungen typisch, nämlich die Annahme einer homogenen Magnetisierung des Erdkörpers und jene der Existenz eines kleinen, sehr kräftigen Magneten in dessen Mittelpunkt. Es möge vorausgeschickt werden, daß die luftelektrischen Messungen eine freie Oberflächenladung mit der Dichte $\delta = -0,00059$ und eine elektrische Kraft an der Oberfläche im Betrage $\mathcal{E} = -0,0074$, im absoluten elektrostatischen Maße gemessen, ergeben haben.²⁾

1. Setzt man in die Gleichungen des im V. Abschnitte untersuchten Falles die Abmessungen der Erde ein und nimmt die magnetische Totalintensität H_t durchschnittlich zu 0,4 an, so besitzt die Dichte der auftretenden Oberflächenschichten die Größenordnung $\omega a H_t$ oder rund $6,5 \cdot 10^{-7}$; von derselben Größenordnung sind die Werte der elektrischen Kraft an der Kugeloberfläche. Ferner sei darauf hingewiesen, daß die Verteilung der freien Elektrizität an der Oberfläche eine ziemlich komplizierte Form aufweist und wesentlich von jener einer gleichförmigen Ladung abweicht.

Wird der im VI. Abschnitte behandelte Fall herangezogen,

1) O. Grottrian, Ann. d. Phys. 10. p. 270—286. 1903.

2) E. Riecke, Sitzungsber. d. mathem.-physik. Klasse d. k. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München 33. p. 257—291. 1903.

so ist zunächst zu bemerken, daß aus den Gleichungen (22) die Beziehung $a_1^2 \Pi_1 = a_2^2 \cdot 0,4$ folgt. Die Dichtenverteilung ist jener des vorhergehenden Falles ähnlich; für die Dichte und die an der äußeren Oberfläche der Kugelschale wirkenden elektrischen Kraft ergeben sich aus den Gleichungen dieses Abschnittes wieder Werte von derselben Größenordnung wie vorher.

Hieraus ergibt sich, daß die Dichte und die elektrische Kraft, welche von dem von der Achsendrehung der Erde herrührenden Unipolareffekt erzeugt werden, rund 1000 mal kleiner als die tatsächlich beobachteten Werte sind; *der Unipolareffekt der Achsendrehung ist also verschwindend klein.*

2. Betrachtet man ferner den im VII. Abschnitt rechnerisch verfolgten Fall, so ladet sich hierbei die Oberfläche mit freier Elektrizität, deren Dichte die Größenordnung $3 k \Pi_1 / 8 \pi$ oder rund $5 \cdot 10^{-6}$ besitzt; von derselben Größenordnung ist die elektrische Kraft in einem Punkte nahe der Oberfläche.

Aus den Gleichungen des im VIII. Abschnittes untersuchten Falles erkennt man weiter, daß die äußere Oberfläche bei der Annahme einer Kugelschale massenfrei bleibt, während die elektrische Kraft in einem Punkte nahe der Oberfläche wieder das im vorigen Falle angegebene Größenverhältnis zeigt.

Berücksichtigt man, daß sich die Winkel ε und ϑ infolge der Achsendrehung der Erde während der Zeit eines Tages periodisch um Beträge ändern, welche von der Lage der Erdachse gegen die Fortschreitungsrichtung, also der Jahreszeit, abhängig sind, so ersieht man daraus, *daß der Unipolareffekt der Erddrehung um die Sonne ein Glied liefert, welches eine von der Jahreszeit abhängige tägliche Periode besitzt und annähernd von der Größenordnung einer täglichen Schwankung der freien Erdladung ist.*

Zusammenfassend kann man also sagen: Die negative Eigenladung der Erdoberfläche ist nicht durch den unipolaren Effekt der Erdkugel zu erklären, sondern muß in anderen Ursachen gesucht werden. Der Unipolareffekt der Achsendrehung der Erde ist gegenüber den beobachteten Werten verschwindend klein, während jener des Umlaufes der Erde um die Sonne einen periodischen Wert, annähernd von der Größenordnung einer Tagesschwankung der Erdladung besitzt.

Die in diesem Aufsatz angestellten Untersuchungen beruhen im wesentlichen auf der Annahme, daß die bekannte Lorentz-Wiechertsche Formel für die auf ein bewegtes elektrisches Teilchen wirkende Gesamtkraft auch dann auf den positiven und den negativen Bestandteil der bewegten neutralen Elektrizität für sich angewendet werden darf, wenn man die Elektrizität nicht atomistisch, sondern als Kontinuum auffaßt. Es wäre von Interesse, die sich aus dieser Anschauung ergebenden Folgerungen bezüglich des Unipolareffektes einer Kugel experimentell zu prüfen, um zu ersehen, ob die unter der Annahme der Kontinuität des elektrischen Agens aufgestellten Feldgleichungen, welche nach den in der erst-erwähnten Arbeit dargelegten Ausführungen des Verfassers in formeller Hinsicht auf die Gleichungen der Elektronentheorie führen, allgemeine Gültigkeit besitzen.

Wien, im Mai 1906.

(Eingegangen 25. Mai 1906.)

**2. Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen;
Experimentaluntersuchung
von Erich Marx.**

(Abgedruckt aus den Abh. d. k. Sächs. Akad. d. Wissensch. 29. p. 443 ff.)

I. Vorwort.

Seit Entdeckung der Röntgenstrahlen im Jahre 1895 sind die Bemühungen der Experimentalphysiker wiederholt darauf gerichtet worden, die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen zu bestimmen.¹⁾ —

Die Theorie, die sich über die Natur der Strahlung herausgebildet hat, setzt für die Strahlen Lichtgeschwindigkeit voraus. Sie nimmt an, daß die Röntgenstrahlen in einer Folge unabhängiger Pulsationen des Äthers bestehen, die von den Punkten ausgehen, wo die der Kathode enteilenden Teilchen die Antikathode treffen. Die dieser Ätherstoßtheorie zugrunde liegende Hypothese, die Wiechert²⁾-Stokessche³⁾ Hypothese, konnte bisher nur an einer positiven Eigenschaft der Röntgenstrahlen, der als Beugung gedeuteten, von den Herren Haga und Wind⁴⁾ entdeckten Erscheinung, geprüft werden. Hr. Sommerfeld⁵⁾ und Hr. Wind⁶⁾ zeigten, daß über den qualitativen Verlauf des Beugungsbildes durch die Theorie Rechenschaft gegeben wird, und daß auch das Fehlen

1) Brunhes, *Compt. rend.* 130. p. 965. 1900; R. Blondlot, *Compt. rend.* 135. p. 666. 1900.

2) E. Wiechert, *Abh. d. phys.-ökon. Ges. Königsberg* p. 1. 1896 und *Wied. Ann.* 59. p. 283. 1896.

3) George Stokes, *Proc. of the Cambr. phil. Soc.* 9. p. 125. 1896.

4) H. Haga u. C. H. Wind, *Physik. Zeitschr.* 1. p. 91. 1899; 2. p. 292. 1901; *Wied. Ann.* 68. p. 854. 1899.

5) A. Sommerfeld, *Physik. Zeitschr.* 1. p. 105. 1899; 2. p. 55 u. p. 88. 1900.

6) C. H. Wind, *Physik. Zeitschr.* 2. p. 292. 1901.

einer Polarisation und Refraktion im Einklang mit der Ätherstoßtheorie ist. Ist hierdurch die Berechtigung der Hypothese auch wesentlich gestützt¹⁾, so liegt doch der Kernpunkt ihrer Prüfung in der experimentellen Lösung des Geschwindigkeitsproblems. Erst der exakte Beweis der Identität der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen mit der Lichtgeschwindigkeit konnte über die Zulässigkeit der Grundlage der Vorstellungen von der Natur der Röntgenstrahlen entscheiden.

Zweck der in folgendem mitgeteilten experimentellen Untersuchung ist es, die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen zu bestimmen und die verwendete Methode unter möglichster Variation der Versuchsbedingungen bis zur Grenze der Genauigkeit zu treiben, die durch eine in technischer Hinsicht möglichst vollkommene Apparatur heute erreichbar erscheint. Einen vorläufigen Bericht über den induktiven Gang der Untersuchung und den Verwendungsbereich der Methode habe ich, ohne Angabe von Zahlenmaterial, auf der *Naturforscherversammlung in Meran* im September 1905 gegeben.²⁾ In folgendem wird das Zahlenmaterial mitgeteilt und der exakte Beweis für die Richtigkeit des seinerzeit vorgetragenen Endergebnisses mit der inzwischen vervollkommeneten Methode geführt. Die Untersuchung wurde im Leipziger physikalischen Institut ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. Wiener habe ich es zu danken, daß mir die beträchtlichen Mittel, welche diese Untersuchung erforderte, bei jahrelanger Verfolgung des Problems und wiederholten vergeblichen Anläufen, bis zur Durchführung zur Verfügung standen. Beide Direktoren der hiesigen physikalischen Institute, sowohl Hr. Wiener als Hr. Des Coudres haben den Fortgang der Untersuchung durch das entgegengebrachte Interesse aufs Dankenswerteste unterstützt. Die zum Schlusse der Arbeit angeführten Messungen wurden von mir zum Teil objektiv vor größerem Auditorium demonstriert, auch sind sie mit der subjektiven Ablesung von verschiedener Seite wiederholt und quantitativ bestätigt worden.³⁾

1) Vgl. auch J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 45. p. 172. 1898.

2) E. Marx, *Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch.* 7. p. 302. 1905; *Physik. Zeitschr.* 6. p. 768. 1905.

3) Vgl. z. B. l. c. p. 320 bez. p. 777.

II. Das Meßprinzip.

Die Methode beruht auf dem Vergleich der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen mit der Lichtgeschwindigkeit.

Es sind zwei Eigenschaften, die von den Röntgenstrahlen ausgelöst werden, welche bei der Methode als wesentlich in Betracht kommen.

Ad I die Fähigkeit der Röntgenstrahlen zu veranlassen, daß ein von ihnen getroffenes Platinblech, Kathodenstrahlen^{1) 2)} emittiert. Ad II ihre Eigenschaft Gasreste zu ionisieren.

Die erste Wirkung der Röntgenstrahlen ist insofern polarer Natur, als sie, bei der gewählten Experimentalanordnung, nur zur Beobachtung gelangt, wenn das, von den Röntgenstrahlen getroffene Platinblech unterhalb eines, von der Höhe des Vakuums abhängigen Potentials liegt.³⁾ Hat dagegen das Potential des Platinbleches zur Zeit des Auftreffens einen positiven Wert, der eine bestimmte Höhe übersteigt, so kommt die Wirkung I, die Kathodenstrahlemission, nicht zur Beobachtung, während II, die Ionisation, bestehen bleibt. Alsdann wird also keine negative Strömung von der Elektrode fort, beobachtet, vielmehr zieht das Platinblech vermöge seines hohen positiven Potentials die negativen Elektrizitätsträger, die der Wirkung II entstammen, an sich, vorausgesetzt, daß die Beweglichkeit derselben groß genug, die Dauer der positiven Ladung lang genug ist, um die Zurücklegung des Weges

1) E. Dorn, Abhandl. d. Math. Ges. Halle 22. p. 39. 1900; Lorentz-Jubiläum Arch. Nederl. p. 595. 1900.

2) P. Curie u. G. Sagnac, Journal de Phys. 4. p. 13. 1902.

3) Ich möchte ausdrücklich darauf hinweisen, daß es unrichtig wäre, zu behaupten, daß die Wirkung I, für sich allein, polarer Natur ist; wie weiter unten auseinandergesetzt wird, ist man im Gegenteil zu der Annahme gezwungen, daß auch bis nahe an die höchsten positiven Potentiale, die hier in Betracht kommen, Elektronenemission bei Bestrahlung stattfindet, daß aber diese dann nicht elektrometrisch zur Beobachtung gelangt, wenn sie durch eine negative Strömung, von der bestrahlten Elektrode fort, kompensiert, bez. überkompensiert wird, wie dies bei der hier zu beschreibenden Anordnung zutrifft. (Vgl. p. 697, 708, 710 und 711.) Ob bei absolutem Vakuum eine elektrostatische Beeinflussung der durch Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen überhaupt möglich ist, ist bisher nicht mit Sicherheit zu bejahen. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

bis zum Platinblech zu ermöglichen. Ist dies erfüllt, so bleiben die Gasreste mit positiver Ladung zurück. — Es sei bemerkt, daß bei sehr niedrigen Drucken die Geschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger, die der Ionisation der Gasreste entstammen, in ihrer Größe der Elektronengeschwindigkeit nahe kommt.¹⁾

Diese mit I und II bezeichneten Eigenschaften der Röntgenstrahlen finden in folgendem Prinzip ihre Verwendung (Fig. 1):

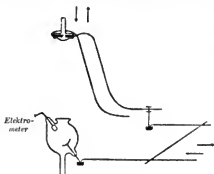


Fig. 1.

Zwei Entladungsröhren sind senkrecht übereinander angebracht. Die obere Röhre ist in den Schließungskreis der Kondensatoren eines Lecher'schen Systems geschaltet. Die Röhre sendet bei Erregung des Systems Röntgenstrahlen aus. Diese Röntgenstrahlen sind intermittierend; sie treten nur während der negativen

Phase der elektrischen Schwingung an der Kathode auf, kommen also so oft pro Sekunde zur Emission, als Kathodenstrahlen, die von der Hohlspiegelkathode ausgehen, die Antikathode treffen. Die Emissionszahl ist demnach abhängig von der Periodenzahl des Schwingungskreises.

Angenommen die Emissionszahl sei identisch mit der Periodenzahl der kürzesten Schwingung, die im Schließungskreise pulsiert, die Röhre sende also n mal pro Sekunde Röntgenstrahlen aus, wenn n die Schwingungszahl der kürzesten Schwingung des Systems ist. Dann gelangen auch n mal in der Sekunde Röntgenstrahlen, diese hinreichend durchdringend vorausgesetzt, in das zweite Entladungsgefäß, treffen dort Gasreste und gelangen zu der im Gefäß befindlichen Hohlspiegelkathode aus Platin.

Durch das Auftreffen der Strahlen auf das Platin wird

1) P. Langevin, Recherches sur les gaz ionisés. Thèses etc. Univ. Paris 1902.

der als I bezeichnete Effekt hervorgerufen: Es findet vom Platin Kathodenstrahlemission statt, die dann zur *Beobachtung* gelangt, wenn das Potential der bestrahlten Elektrode unterhalb eines, von der Höhe des Vakuums abhängigen Potentials liegt. Die Beobachtung erfolgt dadurch, daß die so erzeugten Kathodenstrahlen mit Hilfe eines Faradayzylinders aufgefangen und elektrometrisch gemessen werden. Diese Messung ist natürlich nur dann möglich, wenn durch die ausgelösten Kathodenstrahlen auch eine Erhöhung des negativen Potentials des Elektrometers erfolgt. Dies ist aber nicht immer der Fall; denn wenn das Vakuum im Auffanggefäß nicht sehr beträchtlich ist, und wenn *gleichzeitig* ein starkes positives Feld an der bestrahlten Elektrode liegt, so tritt zweierlei ein. Erstens solche Verzögerung der dem Platin entstammenden Elektronen, daß ihre Geschwindigkeit zum Teil 0 wird, oder das Zeichen wechselt. Zweitens, eine dem Effekt II, der Ionisation der Gasreste, entstammende Strömung zur positiven Elektrode hin. Überwiegt die Anzahl der aus dieser Strömung vom Faradayzylinder fort gezogenen negativen Elektrizitätsträger die zum Zylinder hingehenden, so kommt keine negative, sondern eine positive Ladung zur Beobachtung.

Wenn nun an der Elektrode, die bestrahlt wird, ein zwischen großen positiven und negativen Werten schwingendes Potential anliegt, und die Elektrode im gleichen Tempo, in welchem sie schwingt, bestrahlt wird, so wird, je nach dem Potential, das sie zur Zeit der auf sie treffenden Strahlung besitzt, entweder Elektronenemission zur Beobachtung gelangen, die das Elektrometer negativ lädt, oder es wird, falls die Elektrode positiv angetroffen wird, eine positive Ladung vom Elektrometer angezeigt werden. Ist der Abstand zwischen Röntgenröhre und Elektrode konstant, und ist die Frequenzgleichheit der Röntgenemission mit der bestrahlten Elektrode erfüllt, so wird diese von den Röntgenstrahlen *ceteris paribus* immer während derselben Teilschwingung des ganzen Schwingungsvorganges angetroffen. Liegt während der Bestrahlung ein hohes positives Potential an der Elektrode, so tritt eine positive Ladung des Faradayzylinders und Elektrometers als Folge des Effektes II auf; ist das Potential während der Bestrahlung negativ, so kommt Effekt I zur Beobachtung; das

Elektrometer lädt sich negativ. Diese negative Ladung wird alsdann noch durch die in gleicher Richtung gehende Strömung, die dem Effekt II entstammt, unterstützt.

Dieses unterschiedliche Verhalten des elektrometrischen Ausschlages, je nachdem die in das Empfangsrohr gelangenden Röntgenstrahlen ein positives, oder ein negatives Potential antreffen, ist das wesentliche Reagens, welches bei der Geschwindigkeitsmessung zur Verwendung kommt.

Der Vergleich der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen mit der Lichtgeschwindigkeit erfolgt nun mit Hilfe einer Nullmethode, die durch das Schema der Fig. 1 illustriert wird.

Über den Schließungsdraht des Lecherschen Systems, der zur Kathode im Röntgenrohr führt, ist ein kurzes Stück Isolierrohr geschoben, das eine Windung einer Drahtleitung trägt, die über eine auf geraden Drähten verstellbare Brücke hin, zur bestrahlten Elektrode führt. Die bestrahlte Elektrode ist so mit dem Lecherschen System gekoppelt. Durch die Koppelung wird erreicht, daß die bestrahlte Elektrode im gleichen Takt schwingt, wie die Kathode im Röntgenrohr. — Hat die Röntgenröhre eine konstante Entfernung von dem Auffanggefäß, so werden die Röntgenstrahlen einen Schwingungszustand an der bestrahlten Elektrode antreffen, der je nach der Stellung der verschiebbaren Brücke verschieden ist. Ist λ cm die Wellenlänge im Primärsystem und wird die Brücke um $\lambda/2$ cm von der Elektrode fort stetig verschoben, so wird nach der Brückenverschiebung von den Röntgenstrahlen ein Potential an der Elektrode angetroffen, das einem stetig sich verändernden Schwingungszustande der erzeugenden Welle entspricht. Die Änderung ist bestimmt durch die Zeit, welche die Welle braucht, um $2 \cdot \lambda/2$ cm Drahtlänge zu durchlaufen. Da die Elektrizität längs geraden Drähten sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt, so ist der von den Röntgenstrahlen an der bestrahlten Elektrode angetroffene Schwingungszustand um die Zeit λ/c von dem vor der Verschiebung angetroffenen verschieden. Auf diese Weise kann man durch Verstellung der Brücke erreichen, daß das von den Röntgenstrahlen an der Elektrode angetroffene Potential jeden Wert hat, der zwischen dem größten positiven und größten negativen Schwingungspotential liegt. Wird ein starkes positives Potential an-

getroffen, so zeigt das Elektrometer, das mit dem Faradayzylinder gegenüber der Elektrode verbunden ist, eine positive Ladung an, wird ein negatives Potential angetroffen, so lädt sich das Elektrometer negativ.

Wird die Brücke so gestellt, daß gerade weder eine positive noch eine negative Ladung des Elektrometers zu heobachten ist, daß also Nullstellung des Elektrometersausschlages eintritt, so wird eine Verschiebung der Röntgenröhre nach oben verursachen, daß die an der Elektrode ankommenden Röntgenstrahlen eine Verspätung erleiden. Die Verspätung ist gleich der Zeit, welche die Röntgenstrahlen brauchen, um die Verschiebungsstrecke zu durchlaufen. Nach der Verschiebung treffen die Röntgenstrahlen, die vor derselben ein Potential der Elektrode antrafen, das den Elektrometersausschlag σ veranlaßte, ein Potential an, das am Elektrometer einen von σ verschiedenen Ausschlag veranlaßt. Um wieder Null zu erhalten, muß also das Elektrodenpotential um die gleiche Zeit verspätet werden, die der Röntgenstrahlverspätung entspricht; es muß also die Brücke von der Elektrode fort verschoben werden. Das Verhältnis der doppelten Brückenverschiebung zur Röntgenröhrenverschiebung ergibt alsdann das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen.

III. Die Grundlagen der Versuchsanordnung.

Im vorigen Kapitel wurden die Grundlagen der Methode erörtert. Es wurde das Meßprinzip unter vorläufiger Ahstrahierung davon auseinandergesetzt, daß bei Durchführung der Methode neben den physikalischen Erscheinungen, die der Messung dienen, auch solche Effekte auftreten, die dem ideellen Prinzip nicht dienen. Nebenerscheinungen dieser Art brauchen auch dann nicht notwendig Fehlerquellen in sich zu schließen, wenn die benutzten Effekte in ihrer Stärke zum Teil Funktion der Nebenerscheinungen sind. Aher komplizieren werden sie in diesem Falle das ideelle Prinzip. Mit diesen Nebenerscheinungen wird sich im wesentlichen Kap. VII beschäftigen. Hier sollen znnächst die Prinzipien erörtert werden, die für die Durchführung der Methode maßgebend waren, und es soll auf die Nebenerscheinungen nur so weit eingegangen werden,

als durch sie die experimentellen Prinzipien und die Dimensionierung der Versuchsanordnung wesentlich beeinflußt wurden.

Das Problem der Messung der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen ist, da die Wege mit dem Zirkel auf Bruchteile von Prozenten genau abgegriffen werden können, ein Problem der Zeitmessung. Es wird die Zeit gemessen, welche die Röntgenstrahlen brauchen, um eine gegebene Strecke zu durchlaufen. Die Messung erfolgt nach dem in Kap. II erörterten Prinzip in Lichtwegzeiten. Da nun die Zeit, welche die elektrischen Wellen für Durchleitung einer gegebenen Strecke brauchen, unabhängig ist von der Wellenlänge, so ist auch die Messung der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen nach dem angegebenen Prinzip hiervon unabhängig. Solange die Verschiebung nur auf Strecken erfolgt, die gegen die halbe Wellenlänge klein sind, ist die Wellenlänge des Systems keine Konstante, deren Kenntnis erforderlich ist, und es ist alsdann der *einzig wesentliche Parameter* der Versuchsanordnung die *Verschiebung*. Hierin unterscheidet sich dieses Kompensationsverfahren vor der anderen sich hier bietenden Möglichkeit der Messung, die darin besteht, daß die bestrahlte Elektrode mit konstanter Drahtlänge mit dem primären Kreise gekoppelt wird, und die Röntgenröhre von der *o*-Stellung bis zum Wiederantreffen der *o*-Stellung, von der bestrahlten Elektrode fort, verschoben wird.

Bei Anwendung dieses Verfahrens ist für die Berechnung der Geschwindigkeit die genaue Kenntnis der Wellenlänge erforderlich; bei der Notwendigkeit mit Wellen von einigen Dezimetern $\lambda/2$ zu arbeiten, sind beträchtliche Verbiegungen des Kondensatorschließungskreises bez. des Koppelungsdrahtes, also Änderungen der Selbstinduktion der Kreise nicht zu vermeiden. Alle diese Umstände tragen Fehlerquellen in sich, welche das Kompensationsverfahren nicht hat. Liegt bereits hierin ein Vorzug der Kompensationsmethode, so wäre hierdurch allein doch nicht die tatsächliche Größe der Überlegenheit dieses Verfahrens vor dem zuletzt diskutierten verständlich. Was hierfür wesentlich ist, sind Nebenerscheinungen, die bei dem Kompensationsverfahren, bei kleiner Verschiebung und geeigneter Dimensionierung unschädlich gemacht werden können, aber um so fühlbarer dort auftreten müssen, wo die Wellenlänge ein wesentlicher Parameter der Versuchsanordnung ist

und wo die Verschiebung über beträchtlich größere Strecken als bei dem Kompensationsverfahren erfolgen muß.

Da in der Berücksichtigung dieser Nebenerscheinung der Kernpunkt für die Reinheit der Experimentalanordnung liegt, so wird diese Nebenerscheinung und ihr Einfluß zunächst eingehend diskutiert werden, wozu ein etwas weiteres Ausholen erforderlich ist.

Die Röntgenröhre, welche durch elektrische Schwingungen erregt wird, ist bei meiner Anordnung direkt in den Schließungsbogen der Lecherschen Kondensatoren geschaltet. In einem solchen Schließungsbogen ist niemals nur eine Schwingung vorhanden, sondern mindestens zwei^{1) 2)}, und bei intensiver Erregung meist noch die erste Oberschwingung von jeder dieser Grundschwingungen (vgl. Kap. IV). Es ist wohl zu beachten, daß man längs der Drahtleitung eines Lecherschen Systems dann eine annähernd einheitliche Schwingung herausgreifen kann, wenn, bei *ganz loser* Koppelung³⁾, die erste Brücke geeignet gelegt und geerdet wird. Hinter der ersten Brücke ist dann eine einigermaßen einheitliche Schwingung, die bei intensiver Erregung eine Oberschwingung aufweist, möglich. Ist die Koppelung aber nicht ganz lose, so sind auch bei geerdeter Brücke, selbst bei völliger Gleichheit der Periode der Teilschwingungen des Systems, stets zwei resultierende Grundschwingungen vorhanden.⁴⁾ Eine derartig lose Koppelung würde aber hier, wegen dem mit ihr verbundenen Mangel an Intensität, nicht brauchbar sein. Es sind also Schwingungen verschiedener Periode stets vorhanden, und diese müssen dann die Grundlage des Meßprinzipes stören, wenn es nicht gelingt, alle Schwingungen bis auf eine, für das Meßprinzip selbst auszuschalten.

Das Wesen des Meßprinzipes liegt nun darin, daß durch die Verschiebung der Röhre, bez. der Brücke, bewirkt wird, daß nach der Verschiebung merklich andere Schwingungsphase der Meßschwingung an der bestrahlten, schwingenden Elektrode angetroffen wird als vorher. Daraus folgt, daß die Anordnung

1) J. v. Geitler, vgl. p. 691.

2) M. Wien, vgl. p. 691.

3) E. Marx, Wied. Ann. 66. p. 414. 1898.

4) Vgl. z. B. M. Abraham u. A. Föppl, Theorie d. Elektr. 1. p. 298.

so getroffen werden muß, daß diese Grundbedingung merklicher Phasenverschiedenheit, infolge der Verschiebung, allein für die Meßschwingung erfüllt sein darf, nicht für die Nebenschwingungen. Das aber ist nur möglich, wenn die Nebenschwingungen groß gegen die Meßschwingungen sind. Also muß notwendig mit der kürzesten Schwingung des Systems gemessen werden, und diese muß soviel kleiner sein als die nächst längere Schwingung des Systems, daß eine Anordnung sich ermöglichen läßt, bei der die von der Nebenschwingung emittierten Röntgenstrahlen, über den ganzen Verschiebungsbereich hin, stets diejenige Phase ihrer gleichfrequenten Schwingung an der Elektrode antreffen, welche für die zur *Beobachtung gelangende* Elektronenemission einen Knoten darstellt. Oder mit anderen Worten, es müssen im ganzen Verschiebungsbereich an der Empfangselektrode stets positive Potentiale der Nebenschwingung von den aus ihr herrührenden, bei negativer Phase erzeugten Röntgenstrahlen angetroffen werden. Zwar wird durch diese Röntgenstrahlen ein Überwiegen des Effektes II im Gase erzeugt werden, indem das Gas ionisiert wird, und es wird infolge des zur Zeit der Ionisation vorhandenen positiven Nebenpotentials durch ihr Eintreffen ein Überwiegen der negativen Strömung zur bestrahlten Elektrode hin stattfinden; diese superponierte Strömung braucht aber die Schärfe der Nullpunkte der Meßschwingung nicht zu beeinträchtigen; sie wird bewirken, daß die Nullstellen des Elektrometersausschlages, die dadurch bestimmt sind, daß zum Faradayzylinder gerade soviel negative Elektrizität hinfließt als von ihm wegfließt, so verschoben erscheinen, als wenn die nötige Stärke der Negativität des Potentials der kürzesten Schwingung noch nicht erreicht wäre, während dieses allein, ohne Nebenschwingung, schon für die Beobachtung der Elektronenemission ausreichen würde. Diese Verschiebung der Null ist aber nicht nur kein Nachteil, sondern sie ist, wenn sie durch eine über die ganze Verschiebung annähernd konstant fließende Strömung erzeugt wird¹⁾, geradezu ein Vorteil.

1) Die Stärke der positiven Strömung, die aus der Nebenschwingung resultiert, wird sich bei mäßiger Verschiebung, während der der Nebenschwingung entstammenden Emission der Röntgenstrahlen, prozentuell nur

Denn durch diese Strömung wird die Negativität der Elektrometerschläge reduziert, ohne es notwendig zu machen, durch Erhöhung des Gasdruckes den Effekt II zu verstärken und den Effekt I abzuschwächen. Letzteres ist aus folgendem verständlich: Hr. Dorn¹⁾ und nachher Hr. v. Lieben²⁾ zeigten, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung bei ungeladenem Metall etwa $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit ist, daß sie also beschleunigenden Kräften von etwa -60000 Volt äquivalent ist. Es wird deshalb stets, weit in das positive Gebiet der Welle hinein, Elektronenemission statthaben, nur wird sie bei der gewählten Experimentalanordnung dann nicht in Erscheinung treten, wenn die, auch bei hohem positivem Potential, zum Faradayzylinder hineinenden Elektronenschwärme eine Kompensation bez. Überkompensation durch die negative Strömung erfahren, die als Folge der Ionisation zur bestrahlten positiven Elektrode hinfließt. Die hier als σ beobachtete Elektrometerruhe entspricht, wie bereits wiederholt betont, tatsächlich einem beweglichen Gleichgewicht, das sich aus den Komponenten der aus der Oberflächendissoziation und Volumdissoziation entspringenden, nach entgegengesetzten Richtungen hinfließenden Strömungen herstellt. Wird die negative Strömung zur bestrahlten Elektrode hin unterdrückt, indem die Ionisation durch Entfernung der Gasreste beseitigt wird, so ist auf der ganzen Drahtleitung negativer Ausschlag, indem über das ganze positive Gebiet hin der Effekt I, ungeschwächt durch II, zur Beobachtung gelangt, woraus hervorgeht, daß bis zu den höchsten positiven Potentialen alsdann noch Elektronen emittiert werden. Wird dagegen der Effekt II, die Ionisation, verstärkt, indem mehr Gas in das Auffanggefäß eingelassen wird, so wird die negative Strömung zum Faradayzylinder hin geschwächt und gleichzeitig die entgegengesetzte verstärkt, so daß die negativen Gebiete auf der Drahtleitung immer kürzer werden, und schließlich bei der Abnahme der Elektronenbeweglichkeit mit dem Druck nur noch die Nebenschwingungen zur Geltung kommen,

unwesentlich ändern. Einmal weil von der größeren Nebenschwingung nur ein kleiner Teil Röntgenemission veranlaßt, und ferner weil für die Ionisation nahezu Sättigungspotentiale des Stromes vorhanden sind.

1) E. Dorn, l. c.

2) v. Lieben, Physik. Zeitschr. 4. p. 469. 1903; 5. p. 72. 1903.

so daß, wenn das Postulat der Knotenstellung der Nebenschwingung erfüllt ist, auf der ganzen Drahtleitung positiver Ausschlag beobachtet wird (vgl. Tab. III, p. 708 und 709).

Würde die Entlastung des Elektrometers durch die negative Strömung zur bestrahlten Elektrode nicht durch die positiven Potentiale der langen Nebenschwingungen verstärkt, so müßte auch die Elektronenemission geschwächt werden, um wieder Gleichgewicht zu erhalten. Es würde also eine Schwächung beider Komponenten, die im Gleichgewicht sind, eintreten, was einem Unempfindlichermachen der Einstellung gleichkäme.

Alle diese Überlegungen haben natürlich als Grundvoraussetzung, daß die Dimensionierung so getroffen wird, daß über den ganzen Verschiebungsbereich hin von den von der Nebenschwingung erzeugten Röntgenstrahlen lediglich positive Potentiale angetroffen werden. Die Erfüllbarkeit dieser Voraussetzung ist aber um so leichter möglich, je kleiner einmal die Meßschwingung und dann die Verschiebung gegen die halbe Wellenlänge der kürzesten Nebenschwingung ist. Bei der hier in Betracht kommenden Verwendung des Meßprinzipes für die Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen wird die Erfüllung dieser Voraussetzung noch dadurch erleichtert, daß das Einsetzen der Röntgenstrahlung nicht so durch die absolute Höhe des negativen Potentials der Kathode, als durch den Potentialanstieg¹⁾ bedingt ist. Hierdurch wird, je länger die Welle ist, bei je späterem Potential Röntgenstrahlenemission eintreten (vgl. Kap. IV). Tritt doch bei den Gasdrucken, bei denen das kleine Röntgenrohr Röntgenstrahlen durch kurze Hertzische Wellen emittiert, für Teslaschwingungen keine Röntgenstrahlung auf. Bei Berechnung der Dimensionierung des Apparates ist diese prozentische Einengung des Emissionsgebietes der Schwingung bei zunehmender Wellenlänge mit zu berücksichtigen. Hierdurch wird das Innehalten des hier für Gültigkeit des Meßprinzipes aufgestellten Postulats selbst bei beträchtlicher Verschiebung möglich. *Dieses Postulat läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß man sagt: Der ganze Verschiebungsbereich auf dem Draht bez. der Röhre muß in bezug*

1) Th. Des Coudres, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 14. p. 163. 1897.

auf die bestrahlte Elektrode in einem relativen Knoten der zweit-kürzesten Welle des schwingenden Systems liegen.

Ob aber dieses Postulat, das die Dimensionierung zu erfüllen hat, wirklich erreicht ist, ob die Messung also wirklich nur durch die kürzeste Schwingung des Systems bestimmt ist, dafür liefert schließlich die Messung selbst das untrüglichste Kriterium. *Es ist erfüllt, wenn auf der Drahtleitung scharfe Nullpunkte der kürzesten Schwingung sich bei der Brückenverschiebung ergeben.* Kommen mehrere Schwingungen für das Meßprinzip selbst in Betracht, so ist überhaupt keine scharfe Knotenlage auf dem Brückendrahte möglich. Wie die Dimensionierung bei dem verwendeten System getroffen wurde, um dieses Postulat zu erfüllen, wird in folgendem Kapitel erörtert.

Zum Schlusse dieses Kapitels sei es gestattet, auf den eingangs herangezogenen Vergleich der Kompensationsmethode mit der direkten Methode der Verschiebung von σ bis σ zurückzugreifen. Nicht in der Unsicherheit der genauen Kenntnis der bei der direkten Methode in die Rechnung eingehenden Wellenlänge der Meßschwingung, sondern im wesentlichen in der geringen Verschiebung und der hierdurch eliminierbaren Wirkung der Nebenschwingungen, liegt die Anfangs erwähnte Überlegenheit des Kompensationsverfahrens über das direkte. Hätten wir letzteres Verfahren gewählt, so wäre dies in gewisser Analogie zu der berühmten Geschwindigkeitsmessung der Kathodenstrahlen von Hrn. Wiechert nach der Des Coudres-Wiechertschen ¹⁾ ²⁾ Methode gewesen. Bei Hrn. Wiechert bestanden die ablenkenden Stromschleifen, in denen die Meßschwingung, deren Länge in die Rechnung einging, pulsierte, aus zwei Schließungsbögen der Lecherschen Kondensatoren (ohne geerdete Brücke). Zum Zwecke der Messung wurden diese Schließungsbögen auf große Strecken gegeneinander nach der direkten Methode verschoben. Die Berechnung des Geschwindigkeitswertes erfolgte alsdann unter Zugrundelegung der Wellenlänge der einen der zwei oder mehr Grundschwingungen des Systems. Die erzielte Genauigkeit

1) E. Wiechert, Götting. Nachr. 1898. p. 290; Wied. Ann. 69. p. 739. 1899.

2) Th. Des Coudres, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 14. p. 86. 1895.

des Resultates der Zeitmessung betrug damals etwa 50 Proz. bei 350 cm Lichtwegzeit. Bei der Messung der Röntgenstrahlengeschwindigkeit nach dem Kompensationsverfahren waren etwa 50 mal kleinere Zeiten zu messen, und es wurde für sie eine etwa 50 mal größere Geschwindigkeit des Resultates erreicht.

IV. Die Dimensionierung des Meßsystems.

Im vorigen Kapitel wurde für die Reinheit der Experimentalanordnung das Postulat erhalten, daß der ganze Verschiebungsbereich der Brücke bez. der Röhre in bezug auf die bestrahlte Elektrode im (relativen) Knoten der zweitkürzesten Welle liegen muß. Um diesem Postulat bei der Dimensionierung des Meßsystems gerecht zu werden, ist die genaue Kenntnis der Schwingungen im Schließungskreis des Lecher'schen Systems erforderlich.

Die Feststellung dieser Schwingungen geschah ohne irgendwelche Änderung an dem Primärsystem gegenüber seinem Zustande während der Messung. Es wurden die Drähte des Schließungsbogens, die aus einem Eisenkasten, welcher die Kondensatoren und die Wellenerregung enthielt, heraus zur Röntgenröhre geführt waren, in diesem Zustande belassen, und mit Hilfe eines Luftresonators (vgl. Kap. V), der aus einer Parallelleitung oberhalb des Eisenkastens bestand, wurde die genaue Wellenlänge der im System befindlichen Schwingungen bei der losesten Koppelung, welche noch die Beobachtung mit der Leuchtröhre zuließ, angestellt.

Hierbei wurden alle die Vorsichtsmaßregeln, welche die Methode dank den Bemühungen des Hrn. Drude¹⁾ zu einer Präzisionsmethode ausgestaltet haben, sorgfältig beachtet.

Die Untersuchung erstreckte sich hierbei auf drei verschiedene Schwingungssysteme, mit welchen die definitiven Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt wurden. Wenn auch die Wellenlänge kein wesentlicher Parameter der Versuchsanordnung ist, so erschien eine Änderung der Wellenverteilung und Wellenlänge bei den einzelnen Bestimmungen der Geschwindigkeitsmessung als geeigneter Variationsfaktor zur Prüfung der

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 298. 1902.

Versuchsanordnung. Diese drei verschiedenen Wellensysteme wurden durch Kapazitätsänderungen des schwingenden Systems erhalten, indem den Platten des Luftkondensators verschiedene Abstände erteilt wurden.

Folgende Tabelle ergibt das Resultat der Wellenmessung; die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus vielen Einstellungen.

Tabelle I.

Abhängigkeit der Schwingungen des geschlossenen Kondensatorkreises von dem Abstand der Kondensatorplatten.

	Platten- Entfernung	Erste Grund- schwingung		Nachweisbare zugehörige Oberschwingung		Zweite Grund- schwingung		Nachweisbare zugehörige Oberschwingung	
		λ	μ	λ	μ	λ	μ	λ	μ
A	2 cm	570 cm		190 cm		135 cm		45 cm	
B	4	523		174,5		140,5		46,8	
C	6	499		166,5		142,5		47,6	

Auf den ersten Blick mag das Resultat paradox erscheinen. Die zweite Grundschwingung des Kondensatorkreises wächst mit abnehmender Kapazität, während die erste sich normal verhält. Dies aber ist genau das Verhalten, das für die zwei Grundschwingungen eines Lecherschen Systems auch von Hrn. J. v. Geitler¹⁾ experimentell erhalten und zuerst theoretisch begründet wurde. Daß nur die ungeradzahlgigen Oberschwingungen bei der Lecherschen Anordnung beobachtet werden können, ist des öfteren erwiesen, experimentell von Herren Mazotto²⁾ und Lamotte³⁾, theoretisch durch Hrn. Abraham.⁴⁾ Die hier erhaltenen Resultate sind aber vielleicht an sich, wegen der Größe der Präzision der Wellenmessung

1) J. v. Geitler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Math.-naturw. Kl. 104. Abt. II. 1895; 107. Abt. IIa. Juli 1898; Wied. Ann. 55. p. 514; 57. p. 412. 1896; vgl. auch M. Wien, Wied. Ann. 65. p. 575. 1897.

2) D. Mazotto, Atti della R. Acc. delle Sc. d. Torino 29. p. 11. 1894.

3) M. Lamotte, Wied. Ann. 65 p. 92. 1898.

4) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 435. 1898.

nicht uninteressant; sie ist einmal der Messung selbst mit dem von Hrn. Drude ausgebildeten Verfahren, dann aber der verhältnismäßig außerordentlich großen Häufung der Zündungen der gedämpften Schwingungen des Lecherschen Kreises durch den geschlossenen Teslakreis zu danken. Hierdurch wird eine sehr geringe Koppelung des messenden Systems mit dem zu messenden notwendig. Es braucht nur ein kleiner Teil der schrägen Drähte des Resonators in etwa 30 cm Entfernung über dem Primärkreis sich zu befinden, und es lassen sich trotzdem mehrere Knoten der Oberschwingungen scharf abgreifen.

Nach der Tabelle I ist die kürzeste Schwingung, die im System mit Luftresonator und Leuchtröhre nachgewiesen werden kann, die Welle von $45 \text{ cm } \lambda/2$. Daß diese Schwingung auch die kürzeste ist, welche im Kreise Röntgenstrahlen erzeugt, das wird unabhängig in Kap. VII gezeigt werden. Hier handelt es sich zunächst darum, unter der Voraussetzung, daß sie es ist, zu entscheiden, wie die Dimensionierung zu treffen ist, damit die Anordnung dem eingangs aufgestellten Postulat gerecht wird. Hierzu wird, zunächst unbekümmert um die Meßschwingung, die zweitkürzeste Schwingung allein betrachtet werden.

Durch sie werden natürlich Röntgenstrahlen nur erzeugt während der Dauer ihrer negativen Phase, und die während dieser Dauer erzeugten Strahlen sollen an der bestrahlten Elektrode positive Phase der gleichfrequenten Schwingung antreffen. Bei der gewählten Anordnung ist über dem Kathodendraht der Röntgenröhre ein kleiner Kondensator angebracht, welcher die Koppelung der im Schließungsdraht pulsierenden Schwingung mit der bestrahlten Elektrode vermittelt. Durch diesen Kondensator wird die Phase im Koppelungsdraht gegenüber der des Schließungsdrahtes verschoben. Wäre ohne Kondensator abgezweigt worden, so hätte die Drahtlänge, welche bis zur Elektrode eingeschaltet werden muß, damit die Röntgenstrahlen positive Phase antreffen, um $\lambda/2$ länger genommen werden müssen, als dies bei dieser Anordnung der Fall ist. Bei der Dämpfung, welche die Meßschwingung notwendig besitzt, wäre eine direkte Abzweigung selbst dann nicht rationell, wenn sich bei direkter Verknüpfung eine Beeinflussung der

Primärschwingung vermeiden ließe. So aber ist nur erforderlich, daß die Zeit, welche die die Röntgenstrahlen erzeugende Energie braucht, um von der Kondensatorstelle auf dem Primärdrähte bis zur bestrahlten Elektrode zu gelangen, stets nahe gleich der Zeit ist, welche die Elektrizität bei direkter Verknüpfung brauchen würde, um zur gleichen Stelle zu gelangen, vermindert um die Voreilung φ der Phase beim Durchtritt durch den Kondensator. Sind diese Zeiten, die wir in ihnen äquivalentem Lichtwegmaß ausdrücken wollen, hiernach bemessen, so wird nicht die der Weggleichheit entsprechende identische Phase, sondern die umgekehrte Phase angetroffen. Die Verschiebungen, welche die genaue Null stören würden, müssen so klein sein, daß sie gegen die übrigen Längen nicht in Betracht kommen, eine Bedingung, die natürlich in sich eine sehr große Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen voraussetzt. Da aber diese Voraussetzung sich hier nur auf Gewinnung eines Anhaltes der Dimensionierung bezieht, und sich, falls sie falsch ist, durch das Ergebnis zu erkennen gibt, so liegt in ihrer vorläufigen Annahme keine Vorentscheidung oder Beeinflussung des Meßergebnisses. Denn wäre die Annahme, die wir über diese Geschwindigkeit machen, falsch, so würde sie sich in einer Störung durch die Nebenschwingung, also in der Unmöglichkeit, scharfe Knotenlagen der Meßschwingung auf dem Brückendraht zu erhalten, nachträglich zu erkennen geben. Bei Aufstellung der Zeitgleichung ist, wie bereits im vorigen Kapitel betont wurde, zu berücksichtigen, daß die Röntgenstrahlung erst einsetzt, wenn der negative Potentialwert der Schwingung der Kathode im Röntgenrohre eine beträchtliche Höhe, die vom Gradienten abhängt, erreicht hat, daß sie aber, nachdem sie einmal eingesetzt ist, bei späterem Potential wieder abreißt als sie einsetzte.¹⁾

Zunächst werde die Zeit berechnet, welche die Energie von der Transformatorstelle des Primärdrahtes aus braucht, bis sie als Röntgenstrahlung an der bestrahlten Elektrode ankommt. Diese Zeit wird in Lichtwegmaß ausgedrückt werden, und es wird, wie erwähnt, für die Berechnung der Dimensionierung einstweilen angenommen, daß die Geschwindigkeit der

1) Th. Des Coudres, l. c.

Röntgenstrahlen gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Die Röhrenstellung sei eine für die Experimente sich als Mittelstellung der Verschiebung ergebende Röhrenentfernung von 10 cm vom Fenster. Dann braucht die Energie, falls der Anfang der Zählung mit dem Potential ϕ an der Abzweigungsstelle zusammenfällt, bis sie zuerst als Röntgenstrahlung an der bestrahlten Elektrode ankommt, eine Zeit, die sich aus folgenden Komponenten zusammensetzt.

45 cm	Primärdrabt	45 cm	Lichtwegzeit
+ 3 mm	Kathodenstrahlweg . . .	1 cm	"
+ 0,5 cm	Weg der R.-Str. von der Antikathode bis zum Glas	0,5 cm	"
+ 10 cm	Abstand vom Fenster . .	10 cm	"
+ 7,5 cm	Entfernung d. Fenster von der bestr. Elektrode . . .	7,5 cm	"
+ 50 cm	Potentialanstiegstrecke im Röntgenrohr	50,0 cm	"
			<hr/>
			114 cm Lichtwegzeit

Um im relativen Knoten der Elektronenemission dieser Welle an der Elektrode zu bleiben, ist demnach erforderlich, daß der kürzeste Weg vom Transformator über die Brückendrähte etwa gleich $114 \text{ cm} + \lambda/2 - q$ ist. Dann wird positives Potential angetroffen und dieses muß dann auch fernerhin über die ganze Verschiebung, die maximal im Apparat vorgenommen werden kann, angetroffen werden. Nehmen wir an, daß die nach etwa 50 cm Lichtwegzeit, nach Einsetzen der negativen Phase, beginnende Röntgenstrahlung zu einer Zeit abbricht, die 40 cm vor der Phasenumkehr liegt, so gehen während $135 - 90 = 45$ cm Lichtwegzeit, Röntgenstrahlen aus. Diese während 45 cm Lichtwegzeit ausgehende Röntgenstrahlung soll nun, bei der kürzesten Brückenstellung, noch gerade den äußersten Bereich positiver Phase der 135 cm Welle erreichen, um zu bewirken, daß bei Verlängerung der Sekundärdrähte um 90 cm immer noch positive Phase angetroffen wird. Wäre die Leitung (ohne störende Selbstinduktion vorausgesetzt) um 50 cm kürzer als die eben berechnete, so wäre, um dieses Postulat zu erfüllen, bei direkter Verknüpfung eine Hinzuschaltung von 135 cm nötig, so aber ist für die ganze Leitung nur $114 - 50 + (135 - q)$ cm erforderlich. Die Phasenver-

schiebung φ ist leicht sehr angenähert anzugeben. Der Ohmsche Widerstand der Sekundärleitung ist für diese Frequenz etwa 10 Ohm; die Frequenz selbst etwa $6 \cdot 10^8$, und der kleine Kondensator hat etwa $\frac{1}{2}$ cm (Elektrost. Einheiten) Kapazität. Diese Daten ergeben die Phasenverschiebung zu etwa $\pi/4$. Infolgedessen kann die Länge der Sekundärleitung etwa zwischen 181,5 und 221,5 cm variabel sein. Die tatsächlichen Dimensionen im Apparate waren folgende:

Von dem Transformatorröhrchen bis zum ersten Quecksilbernapfchen	12 cm
Kürzeste Brückenstellung, die im Apparat möglich ist, (290 der Skala) bis zur Brücke	14 cm
Brücke	23 cm
Von hier zum zweiten Quecksilbernapfchen	14 cm
Zur Elektrode	50 cm
	<hr/> 113 cm

Die äußerste Stellung der Brücke, die überhaupt möglich ist, ist nun bei 805 der Skala, demnach 103 cm hinter dem Anfang: also ist die Sekundärleitung von 113—216 cm variabel, während sie nach unserer Überslagsrechnung von 135 cm bis 225 cm variabel sein dürfte. Demnach trifft die Röntgenstrahlung der zweitkürzesten Welle mit sehr großer Annäherung in positives Gehiet der zugehörigen Welle auf der ganzen überhaupt möglichen Verschiebung. Die hierbei angenommene Dauer der Röntgenemission mit 45 cm Lichtwegzeit ist wahrscheinlich zu hoch gegriffen. Denn bei dem großen Druck im Röntgenrohr, der für die kürzeste Welle reguliert ist, werden wesentlich längere Wellen erst bei sehr hohem Anstieg Kathodenstrahlen und hierdurch Röntgenstrahlen erzeugen. Würde aber der Zeitpunkt des Einsetzens später erfolgen, als hier angenommen ist, so würde sich hierdurch der zulässige Verschiebungsbereich vergrößern.

Da demnach bei dieser Dimensionierung für die zweitlängste Welle des Systems im ganzen Apparat das Postulat der Knotenstellung als sicherlich sehr nahe erfüllt betrachtet werden kann, so ist es à fortiori für diejenigen Verschiebungen erfüllt, welche die eigentliche Messung der Geschwindigkeit erfordert, die ja im Maximum $\frac{1}{8}$ der ganzen zulässigen und möglichen Verschiebung beträgt, und es ist auch für alle zu-

sammengehörigen längeren Wellen für sich genommen im System erfüllt, soweit diese überhaupt wegen ihres geringeren Potentialgradienten zur Erzeugung von Röntgenstrahlen bei dem hohen Drucke im Röntgenrohr noch fähig sind, indem, wie schon erwähnt, das Emissionsgebiet mit zunehmender Wellenlänge bei dem hohen Drucke immer mehr abnimmt, und die äußerst intensiven Schwingungen des Teslakreises überhaupt keine Röntgenstrahlen in dem Rohr erzeugen, welches bei Speisung mit kurzen Herzschen Wellen noch auf 20 cm Entfernung lebhaftes Fluoreszenz auf dem Baryumplatincyanschirm erzeugt. Wenn nun auch die hier geforderte Knotenstellung bei der gewählten Dimensionierung für die zusammengehörigen Paare der Schwingungen erfüllt ist, so ist dies noch nicht für die nicht zusammengehörigen Schwingungen erwiesen. Es ist zu untersuchen, ob nicht auf der maximalen für die 135 cm Welle selbst zulässigen Verschiebung von den durch die 190 cm Welle erzeugten Röntgenstrahlen negatives Gebiet der 135 cm Welle angetroffen wird.

Machen wir die Annahme, daß die 190 cm Welle auf eine gleiche Strecke wie die 135 cm Welle Strahlen emittiere, also etwa 20 cm vor dem Kulminationspunkt des Potentials die Emission einsetze und 25 cm hinter ihm abbreche, so werden Röntgenstrahlen während 25 cm Lichtwegzeit länger von der Röhre emittiert als der Emission der 135 cm Welle entspräche, alsdann würde bei der äußersten hier für die 135 cm Welle geschätzten, zulässigen Verschiebung von 225 cm von dieser Röntgenstrahlung schon negatives Gebiet der 135 cm Welle bei den letzten 8 cm der möglichen Brückenverschiebung getroffen. Es wäre demnach die maximale Verschiebung bei der engsten Koppelung nicht mehr ganz so weit zulässig, als sich hier ergeben hatte; bei der losesten Koppelung des schwingenden Systems wäre die zulässige Verschiebung unter gleichen Annahmen wieder größer als bei der engsten; sie würde sich nur 3 cm kürzer als die oben angegebene ergeben. Hier ist aber zu bedenken, daß die angetroffene, gerade beginnende negative Phase der 135 cm Welle von starken positiven Potentialen der 190 cm Welle so überdeckt ist, daß eine Abnahme der negativen Strömung zur bestrahlten Elektrode hin, wohl sicherlich erst in einem Stadium der Negativität der 135 cm

Welle einsetzen kann, das weit hinter dem noch gerade angetroffenen liegt.

Es erübrigt sich, diese Betrachtungen auch auf die längsten Wellen des Systems auszudehnen, denn selbst wenn auch diese noch Röntgenstrahlen erzeugen würden, was bei dem hohen Drucke wohl kaum der Fall ist, so würde dies zu einer Zeit geschehen, wo die anderen Wellen im wesentlichen bereits abgeklungen sind. Bevor aber diese, die Dimensionierung bestimmenden Überlegungen verlassen werden, ist noch auf den Einfluß, den die große Endkapazität am Ende der Sekundärleitung hat, hinzuweisen. Die bestrahlte Elektrode bildet mit der gegenüber befindlichen Hülle des Faradayzylinders eine Kondensatorkapazität von solcher Größe, daß die elektrischen Wellen von den hier verwendeten Frequenzen mit nicht in Betracht kommender Schwächung den Kondensator passieren können. Wäre dies nicht der Fall, so würden Reflexionen an der Elektrode stattfinden, welche die Reinheit der Welle stören würden. So aber fließen die Wellen in die Erdleitung, ohne daß merkliche Störungen zu beobachten sind. Die beim Durchtritt der Wellen durch diesen Kondensator etwa stattfindende Phasenverschiebung braucht nicht diskutiert zu werden, da der Kapazitätswiderstand im Röntgenrohre von gleicher Größenordnung ist wie im Auffanggefäß.

Zum Schlusse sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Berechtigung dieser Überlegungen, welche die Dimensionierung des Apparates so gestalten sollten, daß die Experimentalanordnung von den Nebenschwingungen unabhängig wurde, erst durch das Experiment selbst erwiesen werden konnte. Wurde doch über die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen selbst die unbewiesene Annahme der Lichtgeschwindigkeit gemacht, um einen Anhaltspunkt für die Dimensionierung zu gewinnen. Die Entscheidung aber, daß diese Überlegungen zum Ziele führen, daß wirklich eine einzige, und zwar die kürzeste Schwingung des Systems die Röntgenemission und die der angekoppelten Elektrode bestimmt, kann einmal aus der Tatsache entnommen werden, daß bei höherem Druck im Auffanggefäß auf der ganzen Leitung positives Potential zur Beobachtung kommt (Kap. II, p. 679 und Kap. VI, p. 708 u. 711), und wird exakt durch den Nachweis bewiesen, daß erstens die

Röntgenstrahlemission im Takt der kürzesten Schwingung erfolgt, daß zweitens keine Eigenschwingung die Messung beeinflusst, und daß drittens scharfe Nullstellen der kürzesten Welle auf den Brückendrähten erweisbar sind. Dieser Nachweis wird in Kap. VI erbracht werden. Das folgende Kapitel enthält die Beschreibung der Apparate.

V. Die Apparate.

Röntgenrohr und Auffanggefäß sind in Fig. 2 in ihren wesentlichen Teilen in $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe wiedergegeben. Die kleine Röntgenröhre hat zwei Platinelektroden, die bis zu

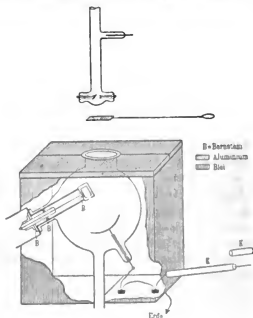


Fig. 2.

den Stirnflächen in Glas eingeschmolzen sind. Die Dimensionen gehen aus der Figur hervor. Zum Zwecke der Regeneration ist ein Palladiumröhrchen am seitlichen Ansatz angebracht. Bei den unten angeführten Messungen war diese Röhre an eine Glaskugel von 15 cm Durchmesser angeschmolzen (vgl. Fig. 5).

Die Kleinheit der Dimensionen der Röhre läßt die Schwingungen des primären Erregers durch diese ohne wesentliche Schwächung derselben hindurch. Mit dieser kleinen Röhre lassen sich die Knochen der Hand noch bei 25 cm Entfernung von der Röhre mit elektrischen Wellen von $\lambda/2 = 45$ cm sichtbar machen. Der Druck im Rohre ist der Frequenz entsprechend außerordentlich hoch. Die Kleinheit des Widerstandes für die Schwingungen läßt sich dadurch erweisen, daß bei Messung der Wellenlänge des Systems mit Luftresonator und Leuchtöhre kein wesentlicher Unterschied festgestellt werden kann, ob die Elektroden der Röhre metallisch kurzgeschlossen sind oder nicht.

Das *Auffanggefäß* besteht aus einer Glaskugel mit zwei abgeschliffenen Ansätzen für das große Aluminiumfenster von 0,05 mm Dicke und 3 cm Durchmesser und den Faradayzylinder. Der Faradayzylinder ist von seinem Innern durch Bernsteinisolation vollkommen isoliert. Die äußere Hülle umgibt ihn als vollkommener Käfigschutz bis zum Elektrometer hin. Um dies zu erreichen, ist ein Messingring mit Außengewinde auf das äußere Rohr aufgelötet und dieser mit Marineleim auf die geschliffene Fläche gekittet. Ist die Kittung fest, so wird ein weites Messingrohr, das die Zuleitung zum Elektrometer außerhalb des Vakuums schützen soll, auf die Platte aufgeschraubt. Der Abschluß nach außen geschieht durch einen großen Bernsteinring, durch Glasflansch und Glasrohr, deren Anordnung durch die Figur illustriert wird. Die Dichtung wird wieder mit Marineleim bewerkstelligt.

Die *bestrahlte Elektrode* besteht ganz aus Platin und ist Hochglanz poliert. Die Auffangröhre bleibt über einem Barometerverschluß an der Kahlbaumpumpe. Die Pumpe wird mit einer Wienerschen Quecksilberturbine betrieben. Zur Vermeidung jeglicher Spur Feuchtigkeit wird das Rohr vor dem Aufstülpen auf den Barometerverschluß durch heiße Luft total getrocknet, und es wird nach einigem Pumpen durch Öffnung des Pumpenhahnes aus dem Phosphorpentoxydgefäß der Kahlbaumpumpe Phosphorpentoxyd durch das ganze Evakuationsrohr gestäubt, wobei Vorsicht nötig ist, damit die Platinoberfläche nicht mit bestäubt wird. Vermeidung jeglicher Spur Feuchtigkeit ist für das Gelingen wesentlich (vgl. VII, p. 713).

Das Primärsystem (Figg. 3 und 4) besteht aus Lecher-schen Kondensatoren aus Zinkblech. Es sind vier Platten von

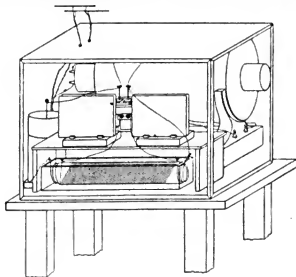


Fig. 8.

$30 \times 30 \text{ cm}^2$ Fläche. Die Funkenstrecke besteht aus Messing-kugeln von $3 \text{ cm } \Phi$, die an den Plattenpaaren mit Messing-stäben befestigt verstellbar angebracht sind; sie spielt in

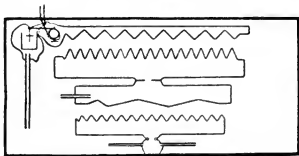


Fig. 4.

Kaiseröl. Die Kautschuk isolierten, 2 mm starken Cu-Drähte, die zur kleinen Röntgenröhre führen und mit dieser den

Schließungsbogen der Kondensatoren bilden (Fig. 1) sind je 74 cm lang.

Die Erregung erfolgt durch geschlossenen, abgestimmten Kondensatorkreis, mit Öl-Tesla-Transformator (Fig. 3) und Leidener Flaschen. Das Induktorium ist ein Klingelfußinduktor von 30 cm Schlagweite, der Unterbrecher ein Levyscher Turbinenunterbrecher für variable Stromstärke. Der Induktor wird mit maximalem Strom von 110 Volt Spannung betrieben. Die Sekundärrolle ist durch eine verstellbare Luftfunkenstrecke geschlossen. Die ganze Anordnung ist, wie die Fig. 4 zeigt, in einem großen Eisenkasten montiert, dessen Türen allseitig herausgenommen werden können. Die Zuführungsdrähte zur Röntgenröhre werden durch die vordere Eisenwand hindurch, mehrfach durch dickwandige Glasröhren von ihr isoliert, aus dem Eisenkasten herausgeführt.

Der Resonator besteht aus zwei parallelen straff gespannten Drähten von 2,5 cm Abstand. Die Drähte sind fest auf drei langen Maßstäben montiert; der mittelste ist, wie die Fig. 5 zeigt, im stumpfen \angle gegen die beiden anderen gestoßen. Das Gestell wird auf dem Eisenkasten zur Wellenmessung so befestigt, daß ein Teil der schrägen Leitung nahe den Zuführungsdrähten zur Röhre vorbeigeht. Auf der Drahtleitung sind zwei Brücken verstellbar und eine Leuchtröhre dient als Indikator.

Die Sekundärleitung beginnt einige Zentimeter vom Eisenkasten entfernt. Hier ist über den Primärdraht, der zur Kathode führt, ein schmales Stück Isolierrohr von 1,5 cm innerer Weite angebracht; es ist unverrückbar auf dem Drahte befestigt; auf ihm befindet sich eine einzige Windung eines isolierten Guttaperchadrahtes von $\frac{1}{2}$ mm Φ . Dieser Guttaperchadraht führt zu einem 12 cm unter dem Primärdraht aufgestellten Glastischchen, auf welchem ein Quecksilbernäpfchen steht (Fig. 5). Hier endet der eine der zwei geraden Brückendrähte.

Diese sind 75 cm lang, 2 mm dick und liegen in einer Ebene, die gegen die Horizontalebene um etwa 30° geneigt ist. Die Drähte sind durch Ebonitstücke nahe ihrer Enden gehalten; sie haben eine senkrechte Entfernung von 20 cm. Die Brücke schleift auf ihnen derart, daß sich gegen die

geraden Drähte auf beiden Seiten kleine Cu-Federn andrücken, welche sicheren Kontakt gewährleisten und Funkenbildung ausschließen. Diese Federn sind in Ebonitgabeln angebracht; von denen je zwei jeden Draht umklammern, aber nur je eine Federn trägt. An die Federn, die auf beiden Drähten schleifen, ist ein Cu-Draht von 23 cm Länge, der die Brücke bildet, angelötet. Die Brücke ist im Winkel der Ebene der gestreckten Drähte, etwas schräg nach vorn an einem Glasstabe angesiegelt, welcher in einem, auf dem Maßstab geführten Schieber be-

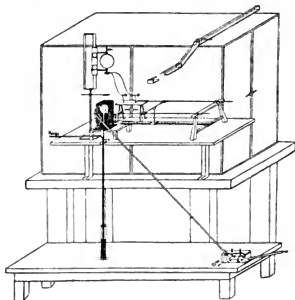


Fig. 5.

festigt ist. Der zweite Cu-Draht endet in einem Quecksilbernapfchen, das wieder auf einem Glastisch steht. Von hier aus führt ein Cu-Draht, sorgfältig isoliert, durch einen, den oberen Teil des Auffangrohres umgebenden Bleikasten zu einem Quecksilbernapfchen, in welches ein Wollastondraht von $\frac{1}{100}$ mm Dicke und 5 cm Länge hineinragt. Das andere Ende dieses Drahtes führt wieder in ein Quecksilbernapfchen, in das der an die bestrahlte Elektrode angelötete, etwa 30 cm lange Cu-Draht einmündet. Die Brückendrähte sind nicht auf ihrer

ganzen Länge benutzbar, da sie an den Enden durch Ebonitklammern gehalten sind.

Der Bleikasten, der das Auffangrohr schützt, hat oben einen aus zwei Teilen bestehenden Deckel (Fig. 2), aus einer Öffnung ragt oben das große Aluminiumfenster heraus. Über diesem zeigt die Figur eine kleine bewegliche Bleiklappe, um auf Störungsfreiheit von anderen Einflüssen, als den der Röntgenstrahlen zu prüfen.

Die Zuführung zum Elektrometer liegt völlig isoliert in weiten Messingrohren, so daß der Käfigschutz aus dem Vakuum (vgl. oben unter „Auffanggefäß“), lückenlos bis zum Elektrometer reicht. Das Elektrometer ist ein Dolezalesches mit Bernsteinisolation. Die Nadel ist aus versilbertem Glimmer (Scholl), welcher zu der bekannten Maxwellschen Form zurechtgeschnitten ist. Die Empfindlichkeit betrug bei einem Skalenabstand von 1,50 m etwa 400 mm für 0,1 Clark, bei aperiodischer Dämpfung und unkommutiert.

VI. Beweis, daß die Grundbedingung der Methode, die Gleichheit der Frequenz der Röntgenstrahlen mit der Frequenz der bestrahlten Elektrode, erfüllt ist, und daß die Nebenschwingungen das Meßprinzip nicht stören.

In Kap. IV wurde auseinandergesetzt, welche Überlegungen die Dimensionierung des Apparates bestimmten; ob diese zum Ziele führten, das konnte, schon wegen der z. T. unerwiesenen Annahmen, welche sie leiteten, erst das Experiment entscheiden. Der Beweis, daß sie es taten, wird jetzt erbracht. Er zerfällt, wie am Schluß des Kap. IV auseinandergesetzt wurde, in drei Teile.

1. Beweis, daß die Emission der Röntgenstrahlen mit einer Frequenz erfolgt, die mit der übereinstimmt, welche als höchste Frequenz des Primärsystems mit Hilfe des Luftresonators sich ergeben hatte. Dieser Beweis wäre entbehrlich, da er indirekt aus dem Resultate unter 3 dieses Kapitels sich ergibt. Da er aber mit Hilfe einer an sich sehr beachtenswerten Erscheinung geführt werden kann, soll er hier folgen. Zu diesem Zwecke wird der die Quecksilbernäpfschen verbindende Wollastondraht in Fig. 2) durch einen kurzen Cu-Draht ersetzt. Der aus dem Bleikasten herausragende Draht wird in eine Messingröhre

eingekapselt. Der Draht wird periodisch um 5 cm verkürzt und die Ausschläge des Elektrometers werden beobachtet. Man kann hierbei in zweierlei Weise vorgehen; entweder man hat im Auffanggefäß einen Druck von mehreren Millimetern (etwa 7) und beobachtet erstens, wann bei Verkürzung eines angehängten Drahtes die Kathodenstrahlung aufhört und zweitens, wann sie bei weiterer Verkürzung, nachdem sie wieder eingesetzt hatte, zum zweitenmal aufhört. Der Abstand ist dann $= \lambda$. Oder man verfährt so, daß man während der Bestrahlung mit Hilfe einer Hochspannungsbatterie durch einen Flüssigkeitswiderstand, oder feuchte Schnur ein hohes positives Potential der Elektrode erteilt. Dann ist nicht notwendig, den Druck im Rohr so hoch zu nehmen, sondern es genügt 1 bis 2 mm. Auch hier wird in gleicher Weise λ durch allmähliches Verkürzen des eingekapselten Drahtes abgegriffen. Bei sehr gutem Vakuum gelingt der Versuch nicht.

$\lambda/2$ auf diese Weise direkt zu messen, ist aus Gründen, die gelegentlich von Tab. IVa verständlich werden, nicht möglich. Es zeigte sich, daß die Umkehrpunkte, d. h. das Aussetzen der Kathodenstrahlung anfang, wenn der angehängte Draht von 137 cm Länge verkürzt wurde bis auf 112 cm. Alsdann blieb während weiterer Verkürzung zunächst die Kathodenstrahlung aus, setzte bei noch weiterer Verkürzung wieder ein, und verschwand zum zweitenmal bei ~ 25 cm Länge, das entspricht also einer Wellenlänge von $\sim \lambda = 87$ cm.

Das Experiment zeigt, daß die Emission der Röntgenstrahlen mit der 45 cm $\lambda/2$ entsprechenden Frequenz erfolgt. Denn durch die alle 45 cm Lichtwegzeit sich wiederholende Röntgenstrahlung gehen im selben Tempo Kathodenstrahlen aus und der angehängte Draht gerät in Resonanzschwingung. Diese Eigenschwingung enthält in sich die Möglichkeit, für eine andere, hier nicht zu behandelnde Methode, die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen zu messen.¹⁾ Auf diese m. E. außerordentlich interessante Schwingungserregung soll aus Rücksicht auf die Einheitlichkeit des hier zu behandelnden Problems an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

1) E. Marx, Physik. Zeitschr. 6. p. 834. 1905.

2. Beweis, daß die Resonanzschwingung des Elektroden-
drahtes, so stark gedämpft werden kann, daß sie gegen die auf-
gezwungene Schwingung verschwindet.

Der Wollastondraht von 5 cm Länge und $\frac{1}{100}$ mm Dicke
wird wieder zwischen die Quecksilbernäpfchen geschaltet. Von
hier aus führt ein Draht von etwa
45 cm aus dem Kasten heraus.
Dieser Draht kann, wie es die
Fig. 6 zeigt, einmal zur Anoden-
seite, das zweitemal zur Kathoden-
seite der 10 cm langen Sekundär-
leitung geschaltet werden. Die
ganze Leitung bis zur Elektrode
ist demnach etwa 1 m lang. Man
erhält bei der Schaltung zur
Anodenseite einen starken nega-
tiven, bei der Schaltung zur Ka-
thodenseite, einen schwachen posi-
tiven Ausschlag.

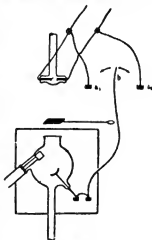


Fig. 6.

Dieses Experiment zeigt, daß
die Eigenschwingung des Drahtes *b*
klein gegen die aufgezwungene
Schwingung ist. Denn da Länge und Form des Drahtes *b* konstant
bleiben bei der veränderten Schaltung zu a_1 oder a_2 , dürfte die
Schwingung, falls sie Eigenschwingung ist, nicht an der Elektrode
ihr Zeichen wechseln.¹⁾ Ist dieser Beweis vielleicht insofern
nicht völlig streng, indem man einwenden kann, daß bei der

1) In den „Beiblättern“ hat Hr. K. T. Fischer ein Referat über
meinen Vortrag in Meran veröffentlicht, in welchem die Methode der
Geschwindigkeitsmessung beschrieben wird. Hr. Fischer schreibt dann:
„Besonders störend wirkten Eigenschwingungen . . ., welche es ihm trotz
der gelungenen Schwächung dieser Eigenschwingungen unmöglich machten,
die Grundschiwingung des Lecherischen Systems von 135 cm halber
Wellenlänge dem untersuchten Kreis der Elektrode ohne Oberschwingung
aufzuzwingen.“ — Ganz sicher bin ich nicht, was eigentlich Hr. Fischer
hier meint; nach dem „trotz“ zu schließen, meint er Störungen durch
Eigenschwingungen. Wenn diese Referierung richtig wäre, so müßte
Hr. Fischer zeigen, daß Beweis 2 dieses Kapitels eine Lücke enthält.
(Am besten wohl an einer Stelle, an der eine Diskussion möglich ist, nicht in
den „Beiblättern“.) Die wesentlichen Tatsachen desselben sind sämtlich in
meinem Vortrage enthalten. — Zum Schluß bemerkt Hr. Fischer: „Leider

gewählten Drahtlänge ja gerade die Eigenschwingung sich in einem Minimum an der Elektrode äußern kann, so läßt er sich dadurch streng ergänzen, daß man die Brückendrähte statt des Drahtes b wie bei der definitiven Anordnung anschaltet, die Brücke auf o stellt und zeigt, daß eine geringe Verschiebung der Röhre sofort wieder von o verschiedene Ausschläge erzeugt. — Hätten wir es mit Eigenschwingungen zu tun, so wäre bei dieser Anordnung der Ausschlag unabhängig von der Zeit, welche die Röntgenstrahlen brauchen, um zur Elektrode zu kommen, also unabhängig von der Verschiebung der Röntgenröhre bei feststehender Brücke. Da die definitiven Messungen im Kap. VIII alle zeigen, daß er davon abhängig ist, so ist hierdurch streng bewiesen, daß die Eigenschwingungen abgedämpft sind; eine besondere Tabelle erscheint deshalb an dieser Stelle unnötig.

3. Beweis, daß die Störungsfreiheit von den Nebenschwingungen erfüllt ist.

Der strenge Beweis, daß die Nebenschwingungen keine Störung hervorrufen, liegt in der Beobachtung mindestens eines, besser mehrerer scharfer Nullpunkte auf dem Brückendraht. Für die Messung der Geschwindigkeit (vgl. Kap. VIII) ist es unnötig und nicht ratsam, die Verschiebung aller Nullpunkte auf den Drähten zu beobachten. Um aber die tatsächliche Unabhängigkeit der Messung von den Nebenschwingungen im ganzen Verschiebungsgebiet zu erweisen, dazu ist erforderlich, die ganze Drahtleitung abzusuchen; hierbei ist auf

teilt der Verfasser zu wenig Zahlen über jene Messungen mit, auf Grund deren er sein Resultat formuliert, sowie nur wenige darüber, wie viele aufeinanderfolgende Nullstellungen, bez. Maxima und Minima er auffinden konnte. Ohne eine ausführlichere Veröffentlichung wird man daher noch nicht die volle Überzeugung von der Richtigkeit des vom Verfasser ausgesprochenen Resultates gewinnen können.“ Es sei dazu folgende Bemerkung gestattet: Erstens ist im Vortrage mehrfach angegehen, daß drei Nullstellen auf den Brückendrähten liegen, und ferner: In jedem Vortrag von 20 Min. gewährter Zeit werden ausführlichere Zahlenangaben nicht zu finden sein, einmal aus Mangel an Zeit, und dann, weil ausführliche Veröffentlichungen bisher noch stets einem Referat über eine große Arbeit folgten. Mir scheint deshalb, diese Beanstandung hätte wohl erspart bleiben dürfen, da sie, so richtig sie an sich ist, mit gleichem Recht hinter jeden Vortrag gesetzt werden kann!

möglichst gute Abstimmung (vgl. p. 710 und Kap. VII, p. 712) beider Vakua zu achten, um die + und - Gebiete möglichst gleich lang zu erhalten (vgl. auch dieses Kapitel weiter unten Tabelle III B).

Folgende Tabelle stellt eine solche Beobachtung dar. Die verwendeten Röntgenstrahlen waren so weich wie möglich, indem möglichst viel Luft im Röntgenrohr belassen wurde.

Tabelle II.

Verteilung der Nullstellen auf dem Brückendraht bei gut abgestimmten Vakua.

Loseste Koppelung des Primärsystems. Kondensatorstellung C der Tab. I.
Abstand der Röhre vom Fenster etwa 7 cm.

mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
800	—	680	+	450	—
790	schw. —	660	+	440	—
788	g. schw. —	640	schw. +	420	—
786	g. schw. —	610	+	400	schw. —
785	\mp \pm	590	schw. +	380	schw. —
	\longleftrightarrow	570	s. schw. +	360	schw. —
784	schw. +	550	+	350	g. schw. —
780	schw. +	540	schw. +	330	schw. —
765	+		\longleftrightarrow	310	—
750	+	530	schw. —	305	schw. —
735	+	520	schw. —	300	0; \pm \mp
720	+	510	—		\longleftrightarrow
705	+	490	—	295	0; schw. +
700	+	470	—	290	schw. +

\pm \mp bedeutet hierbei ein Schwanken der Elektrometernadel um den Nullpunkt. Die Erklärung hierfür findet sich in Kap. VII, p. 713; \longleftrightarrow bedeutet die als Nullage angenommene Zahl.

Aus dieser Tabelle folgt, daß die Umkehrpunkte liegen bei

784,5 mm, \sim 535 mm, \sim 300 mm.

Das entspricht der Brückenverschiebung:

249,5 mm und 235 mm,

also:

$\lambda/2 = 49,9$ cm und 47 cm.

Das Mittel hieraus ist

48,4 cm,

während

47,5 cm

die mit dem Resonator aus mehreren Einstellungen erhaltene Wellenlänge ist. *Die Übereinstimmung ist so gut, daß sie streng beweist, daß die Nebenschwingungen keine Störung innerhalb des ganzen Verschiebungsbereiches ausgeübt haben.*

Es wäre zwecklos, genau analoge Tabellen für die beiden anderen Koppelungen mitzuteilen; sie ergeben das gleiche Resultat. Dagegen erscheint es nicht überflüssig, zur Illustration des Einflusses des Gasdruckes im Auffanggefäß folgende drei Messungsreihen für die engste Koppelung wiederzugeben.

Tabelle III.

Abhängigkeit der Nullstellen auf dem Brückendraht vom Gasdruck im Auffanggefäß.

Engste Koppelung des Primärsystems. Kondensatorstellung A der Tab. I.

A		B		C	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
800	—	800	—	800	—
790	schw. —	790	—	790	schw. —
780	—	780	schw. —	788	g. schw. —
760	—	770	—	785	± ∓
750	—	760	g. schw.		↔
740	—	758	schw. —	783	± ∓; schw. +
730	—	756	schw. —	780	schw. +
720	schw. —	754	± ∓	775	+
718	schw. —		↔	760	+
716	∓ ±	753	± ∓	740	+
	↔	751	± ∓; schw. —	700	+
714	∓ ±	750	± ∓; schw. +	650	+
712	schw. +	748	schw. +	620	+
705	schw. +	746	schw. +	600	+
700	schw. +	740	schw. +	570	+
680	schw. +	720	schw. +	540	+
660	+	700	+	520	schw. +
640	+	680	+	515	± ∓; schw. +
630	+	650	+	513	± ∓; schw. +

Tabelle III (Fortsetzung).

A		B		C	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
600	+	620	schw. +	511	± 7; schw. +
580	+	600	+	509	± 7; schw. +
560	schw. +	580	+	507	± 7; ± 7
550	± 7	560	+		←→
	←→	540	g. schw. +	505	schw. -
545	-	535	g. schw. +	500	schw. -
540	-	530	± 7; g. schw. -	490	schw. -
530	-	528	± 7; schw. +	470	schw. -
480	-		←→	450	schw. -
450	-	526	± 7; schw. -	430	schw. -
400	-	524	± 7; schw. -	400	schw. -
370	-	522	schw. -	380	schw. -
340	-	520	schw. -	360	schw. -
300	-	510	schw. -	340	schw. -
290	-	500	schw. -	330	± 7; schw. -
		470	schw. -	325	± 7; ± 7
		450	-		←→
		430	-	320	± 7; schw. +
		410	-	315	± 7; schw. +
		390	schw. -	310	schw. +
		360	-	300	g. schw. +
		340	schw. -	295	0; g. schw. +
		320	schw. -	290	g. schw. +
		310	g. schw. -		
		308	schw. -		
		306	schw. -		
		304	± 7		
			←→		
		302	± 7; schw. +		
		300	± 7; schw. +		
		298	g. schw. +		
		295	g. schw. +		
		290	g. schw. 0		

Die Zahlenreihe unter *B* bezieht sich auf möglichst gut abgestimmte Vakua, d. h. es wird durch möglichst vorsichtiges Einlassen bez. Beseitigen von Spuren von Luft so lange abgeglichen, bis die positiven und negativen Gebiete einander

nahezu gleich sind. Der Druck, bei dem dies eintritt, ist nicht nur vom Druck im Auffanggefäß, sondern auch von dem im Röntgenrohr abhängig, da von letzterem die Härte der Röntgenstrahlen abhängt (vgl. Kap. VIII).

Die Zahlenreihe *A* zeigt die Verteilung bei zu niedrigem Druck.

Die Zahlenreihe *C* diejenige bei zu hohem Druck.

In der mittleren Kolumne *B* geht

das positive Gebiet von $752 - 527 = 22,5$,

das negative Gebiet von $527 - 304 = 22,3$,

also beträgt die positive Drahtlänge 45 cm und die negative 44,6 cm. Hieraus folgt im Mittel

$$\lambda/2 = 44,8 \text{ cm.}$$

In der letzten Kolumne *C* geht

das positive Gebiet von $785 - 507 = 27,8$, also pos. = 55,6,

das negative Gebiet von $507 - 325 = 18,2$, also neg. = 36,4.

Hieraus folgt im Mittel

$$\lambda/2 = 46 \text{ cm.}$$

In der Kolumne *A* dagegen geht das positive Gebiet von 715 bis 550, und es ist nicht möglich, auf den Brückendraht die Umkehrpunkte der angrenzenden negativen Gebiete festzustellen. Dieser Einfluß des Gasdruckes im unteren Rohr ist bereits in Kap. III, p. 688 u. 697 als in dem Wesen der Methode liegend erörtert worden. Diese Tab. III dokumentiert obige Ausführungen. Durch Änderung des Gasdruckes wird das Gleichgewicht der Elektrometernadel, das einerseits durch die negative Strömung von der Elektrode fort (Effekt I), und andererseits durch die zur Elektrode hin (Effekt II) bestimmt ist, verschoben, indem bei zunehmendem Gasdruck eine Steigerung von II, bei abnehmendem Gasdruck eine Schwächung von II auftritt. Hierdurch wird die Nullage der positiven und negativen Gebiete verschoben. Ist der Effekt II ganz unterdrückt, dann wird auf der ganzen Drahtleitung negatives Potential beobachtet, ist aber zu viel Luft im Gefäß, so kann Effekt I nicht mehr zur Beobachtung kommen, und da gleichzeitig die Beweglichkeit der den Gasresten entstammenden Elektrizitätsträger abnimmt, so scheiden die kurzen Wellen

für ihre Entfernung aus dem Gase mehr und mehr aus und nur die langen, zur Zeit der Ionisation stets die eigene positive Wellenphase antreffenden Wellen haben noch Dauer genug, um die negativen Ionen anzuziehen. So kommt es, daß bei zu hohem Druck der Faradayzylinder auf der ganzen Leitung positiv beobachtet wird. (Vgl. hierzu Kap. III, p. 688.) Die Wellenmessung selbst kann hierdurch, wie Kolumne A der Tab. III illustriert, unmöglich gemacht werden, während trotzdem die Geschwindigkeitsmessung, für die nur ein scharfer Nullpunkt erforderlich ist, wenn man nur hinreichend weit um den Nullpunkt sondiert, ohne Störung ausgeführt werden kann.

Hierauf wird in Kap. VII zurückgekommen. Hier dient die Tabelle allein zu dem Nachweis, daß die Knotenlagen der kürzesten Welle auf dem Brückendrahte scharf bestimmt sind durch die kürzeste Schwingung des Systems. Dies aber wird durch die Tabelle bewiesen, und *hiermit ist gleichzeitig auch für die engste Koppelung des Systems der strenge Nachweis erbracht, daß eine Störung durch Nebenschwingungen des Systems durch die Dimensionierung desselben ausgeschlossen ist.*

VII. Über die übrigen Vorgänge, welche neben den für das Meßprinzip notwendigen im Apparat ablaufen.

Wie bereits in der Einleitung zu Kap. III auseinander gesetzt wurde, beschäftigte sich Kap. III nur soweit mit der Versuchsanordnung, als die Wirkungen der für Durchführung des Prinzipes notwendigen und für die Dimensionierung wesentlichen Erscheinungen diskutiert wurden.

Neben diesen Effekten gehen aber gleichzeitig einige andere nebenher, deren Einfluß bei Ausführung der Messung zum Teil in Erscheinung tritt.

1. Wenn im *Auffangrohr* ein Platinblech im Vakuum von Röntgenstrahlen getroffen wird, so gehen von diesem Platinblech zwei wesentlich verschiedene Strahlenarten aus. Erstens die für das Prinzip selbst notwendigen Kathodenstrahlen, zweitens aber neue Röntgenstrahlen, die sogenannten sekundären Röntgenstrahlen. Diese sekundären Röntgenstrahlen sind sehr leicht absorbierbar, sie sind infolgedessen starke Ionisatoren. Es wird demnach durch diese Nebenerscheinung die als Effekt II bezeichnete Ionisation verstärkt. Die Verstärkung

kann möglichenfalls so weit gehen, daß die, dieser Sekundärstrahlung entstammende Ionisation der Gasreste, namentlich dann, wenn die zu messenden Röntgenstrahlen selbst nicht sehr weich sind, die aus letzterer resultierende Ionisation überwiegt.

Hierdurch wird keineswegs eine Störung des Prinzipes hervorgerufen; woher die Ionisation im Auffanggefäß stammt, ist für die Messung völlig gleichgültig. Es ist im Gegenteil leicht einzusehen, daß diese Ionisation durch sekundäre Röntgenstrahlen der Reinheit der Experimentalanordnung förderlich ist. Da nämlich die Wirkung der durch Ionisation in den Gasresten frei werdenden negativen Elektrizitätsträger von der Größe der Beweglichkeit dieser abhängt, die Beweglichkeit selbst aber mit abnehmendem Druck zunimmt, so ist die Anordnung um so reiner, je weniger Gasreste erforderlich sind, um die für die Nullmethode hinreichende Ionisation zu erzielen, je vollkommener also die Ionisation der Gasreste vor sich geht.

2. Außer der Ionisation durch die primären und sekundären Röntgenstrahlen kommt noch ein dritter Faktor, der wünschenswerten, möglichst weitgehenden Dissozierung der Gasreste zu Hilfe. Es ist dies die Ionisation durch Stoß, hervorgerufen durch Aufprallen der Elektronen; die von den Röntgenstrahlen am Platin frei gemacht werden, auf die Gas-moleküle. Namentlich bei stark verzögerten Kathodenstrahlen, bei hohem Druck und positivem Felde, werden diese Strahlen als Ionisatoren wirken. Alle diese Umstände wirken zusammen, daß nur sehr geringe, meist einen Druck von 1 mm nicht erreichende Gasreste erforderlich sind, um einen scharfen Übergang des Elektrometerausschlages von + zu - durch die Brückenverschiebung zu erreichen. Genaue Angaben der Höhe des erforderlichen Druckes sind deshalb nicht möglich, weil dieser, wie schon in Kap. VI, p. 710 erwähnt wurde, von der Härte der Primärstrahlen abhängt, sie sind um so weniger möglich, als auch die anderen Effekte, die soeben in ihrer Wirksamkeit als Ionisatoren beschrieben sind, in dieser Wirkung in gleicher Richtung Funktionen der Härte der Primärstrahlen sind, wie die Primärstrahlen selbst.¹⁾ Jede, auch

1) P. Langevin, *Recherches sur les gas ionises*. Thèses etc. Paris 1902.

die geringste Spur von Feuchtigkeit ist selbstverständlich im Auffanggefäß mit aller extremster Sorgfalt zu vermeiden, damit die Beweglichkeit der negativen Elektrizitätsträger nicht durch Belastung beeinträchtigt wird (vgl. Kap. V, p. 699).

3. Zu diesen beiden Effekten, deren Existenz das Meßprinzip an sich nicht erfordert, tritt ein dritter hinzu, den man als tertiäre Kathodenstrahlung bezeichnen kann. Wenn nämlich die sekundäre Röntgenstrahlung auf den Faradayzylinder fällt, so treten auch von diesem neue Kathodenstrahlen aus, indem alsdann die sekundäre Röntgenstrahlung die Rolle der primären übernimmt. Dieser Einfluß der sekundären Röntgenstrahlen ist im allgemeinen während der Messung nicht zu beobachten, denn da diese Strahlen, die von der bestrahlten Elektrode ausgehen, vor den sekundären Kathodenstrahlen, die gleichzeitig mit ihnen angelöst werden, den Faradayzylinder erreichen, so wird eine etwaige momentane, durch die sekundären Röntgenstrahlen hervorgerufene positive Ladung des inneren Zylinders nur beschleunigend auf die später ankommenden Elektronenschwärme wirken.

Wenn aber die bestrahlte Elektrode ein so hohes positives Potential erreicht hat, daß keine negative Elektrizität von ihr aus am Faradayzylinder zur Beobachtung gelangt, oder besser, daß ebenso viele negative Elektrizitätsträger von ihr zum Zylinder wandern, als zu ihr aus den Gasresten herangezogen werden, dann geht, unbekümmert um das Potential der bestrahlten Elektrode, von dieser in gleicher Stärke wie vorher die sekundäre Röntgenstrahlung aus. Diese kann dann beim Auftreffen auf das Innere des auf dem Potential ϕ befindlichen Faradayzylinders Kathodenstrahlemission veranlassen. Dann lädt sich der Zylinder positiv, so lange bis sein Potential hinreicht, um die in der Nähe befindlichen Elektronen auf sich zu beschleunigen. Die so herangezogenen Elektronen laden das Elektrometer alsdann negativ, so lange bis das Spiel von neuem beginnt. Ist diese Vorstellung richtig, so müßte man erwarten, daß der richtige Nullpunkt zwischen negativem und positivem Elektrometeraussschlag sich durch ein Pendeln der Nadel um den Nullpunkt zu erkennen gibt, und dies ist, wie bereits aus den Tabellen des Kap. V zu ersehen ist, auch der Fall.

4. Beim *Röntgenrohr* ist vor allem darauf zu achten, daß das Vakuum sich bei der Verschiebung nicht merklich ändert. Die Zeit des Einsetzens und Abreißens der die Röntgenstrahlen erzeugenden Kathodenstrahlung ist eine Funktion des Potentialgradienten¹⁾, und da dieser vom Gasdruck abhängt, so ist das Vakuum konstant zu halten. Abgesehen hiervon würde, wie bereits erwähnt, eine Änderung des Vakuum, also der Härte, eine veränderte Ionisation im Anfangsgefäß bedingen. Die konstantesten Verhältnisse erhält man, wenn der Druck im Röntgenrohr so hoch wie irgend möglich ist. Es ist dies, wie schon p. 688 n. 697 ausführlich erörtert wurde, auch deshalb zu empfehlen, weil der schädliche Einfluß der Nebenschwingungen in Hinsicht der Größe des Verschiebungsbereiches um so mehr zurücktritt, je mehr Luft im Röntgenrohre ist.

5. Daß die durch die *Verschiebung* verursachte Intensitätsänderung der ankommenden Strahlen keinen Einfluß auf die Nullagen ausübt, wurde durch Anwendung von Bleibenden nachgewiesen.

6. Eine Veränderung des Selbstinduktionskoeffizienten der Primärdrähte findet praktisch nachweisbar durch die Verschiebung nicht statt. Dies war schon wegen der geringen geometrischen Veränderung bei der geringen Verschiebung von vornherein wahrscheinlich, ich habe mich außerdem durch Messung der Welle mit dem Luftresonator davon überzeugt, daß auch hier die Verschiebung keine Fehlerquelle mit sich bringt, daß also auch dieser Einfluß stets klein gegen die wesentlichen bleibt.

VIII. Die Messung der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen.

Es war nach den Betrachtungen und Experimenten in den Kapiteln VI und VII zu erwarten, daß der in V beschriebene Apparat imstande sein würde, das in II entwickelte Meßprinzip ohne nachweisbare Störungen zu verwirklichen.

Hierfür ist ein und nur ein möglichst scharfer Nullpunkt erforderlich und dieser ist vor und nach der Messung auf seine Konstanz zu prüfen. Selbstverständlich ist bei der Messung darauf zu achten, daß nicht etwa bei der Verschiebung ein Nullpunkt übersehen wird; da, wie in Tab. III gezeigt ist, die

1) Th. Des Coudres, l. c.

Nullstellen auf den Drähten bei nicht genau abgeglichenem Vakuum wesentlich geringere Entfernung als $\frac{1}{3}$ Wellenlänge haben können, so ist notwendig, die benutzte Nullstelle am Anfang und Ende bis über die Einstellung nach der Verschiebung zu sondieren.

Folgende Tabellen geben das gesamte definitive Beobachtungsprotokoll für die drei benutzten Wellenlängen wieder. Die Röhrenverschiebungen wurden mit dem Zirkel genau ausgemessen; die Angabe „Anfangsentfernung vom Fenster“ hat an sich keinen Genauigkeitsanspruch.

Tabelle IV.

Geschwindigkeitmessung.

Kondensatorstellung A der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster 52,0 mm.

Anfangsnullage		Nach der Verschiebung von 52—114 mm		Zurück zur Anfangs- lage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
600	+	600	+		
580	+	595	+		
580	+	593	+	580	+
559	schw. +	592	+	558	schw. +
557	± 7; schw. +	590	± 7; +		↔
556	± 7	588	± 7	555	schw. —
555	schw. —	587	schw. +	554	schw. —
	↔	585	schw. +		
554	± 7; +; ± 7		↔		
552	schw. —	584	schw. —		
550	—	582	schw. —; schw. +		
548	g. schw. —	580	± 7; ± 7		
540	—	579	± 7; schw. —		
		578	schw. —		
		575	schw. —		
		570	—		
		560	—		
		555	—		

Hiernach:

Brückenverschiebung 584,5 — 555,5 = 29,5 mm

Röhrenverschiebung 114 — 52 = 62 "

Also

Drahtlänge = 59 mm

Röhrenverschiebung = 62 "

Tabelle V.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung A der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster
66,3 mm.

Anfangsnullage		Nach der Verschiebung von 66,3—160,1 mm		Zurück zur Anfangs- lage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
581	+	581	+		
570	+	580	+; +; +		
565	+	576	± 7; 0		
560	+	575	± 7; + schw.		
540	+		± 7		
532	+		↔	533	+
531	+	574	± 7; schw. -	532	+
530	s. schw. -; ± 7; g. schw. -	573	schw. -; ± 7	530	± 7
		572	schw. -		↔
528	schw. + ↔	570	schw. -; +; schw. -;	528	± 7; schw. -
			schw. -	526	± 7; schw. -
527	schw. +		schw. -	524	-; schw. -;
526	± 7; schw. +	567	schw. -		+ -
525	schw. -; 0 -	565	-		
523	schw. -	560	-		
520	schw. -	550	-		
520	schw. -; -	540	-		
510	-	530	-		
500	-	520	-		

Hiernach:

Brückenverschiebung 575 - 529 = 46 mm

Röhrenverschiebung 160,1 - 66,3 = 93,8 „

Also

Drahtlänge = 92 mm

Röhrenverschiebung = 93,8 „

Tabelle VI.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung A der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster
61,5 mm.

Anfangsnullage		Nach der Verschiebung von 61,5—180 mm		Zurück zur Anfangslage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
730	+				
700	+	600	+		
660	+	590	+		
630	+	585	schw. +		
600	+	580	—; \pm \mp ; schw. +		
570	+	577	schw. +		
540	schw. +	575	\pm \mp ; schw. +		
530	schw. +	573	\pm \mp ; schw. +		
525	schw. +	572	schw. +		
520	schw. +		\longleftrightarrow		
518	schw. +	570	schw. —		
516	\pm \mp ; schw. +	565	—	520	+
515	\pm \mp ; schw. —	560	—	518	+
	schw. —	550	—	516	+
	\longleftrightarrow	530	—		\longleftrightarrow
512	\pm \mp	516	—	514	\pm \mp
510	\pm \mp			512	schw. —
508	schw. —			511	schw. —
505	schw. —				
500	schw. —				
495	schw. —				
490	—				

Hiernach:

Brückenverschiebung $571 - 513 = 58$ mm

Röhrenverschiebung $= 118,5$ „

Also

Drahtlänge $= 116$ mm

Röhrenverschiebung $= 118,5$ „

Tabelle VII.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung A der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster 63 mm.

Anfangsnullage		Nach der Verschiebung von 63—214 mm		Zurück zur Anfangslage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
790	—	805	—		
780	—	802	—; schw. —		
760	—	801	+		
750	—		↔		
740	schw. —	800	+; ± ∓; —		
730	—	799	+		
727	schw. —	797	+	727	—
725	schw. —	790	+	725	schw. —
	↔	780	+	724	schw. —
724	schw. +			723	schw. —
722	schw. +			722	± ∓
721	schw. +				↔
718	+			721	± ∓
700	+			720	schw. +
				718	schw. +

Hiernach:

Brückenverschiebung 801 — 723 = 78 mm

Röhrenverschiebung = 151 „

Also

Drahtlänge = 156 mm, Röhrenverschiebung = 151 mm

Tabelle VIII.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung B der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster 82 mm.

Anfangsnullage		Nach der Verschiebung von 82—148 mm		Zurück zur Anfangslage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
650	+	650	+		
640	+	640	+		
630	+	637	± ∓; +		
620	schw. +	635	schw. —; +		
610	schw. +		schw. +; +		
600	schw. +	634	schw. +; schw. +	600	schw. +
598	schw. +	633	schw. +	597	± ∓
	↔	630	± ∓; schw. —; +	596	± ∓
596	schw. —		schw. +	595	± ∓; schw. +

Tabelle VIII (Fortsetzung).

Anfangsnulage		Nach der Verschiebung von 82—148 mm		Zurück zur Anfangslage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
595	± 7		↔		↔
598	schw. —	629	schw. —	594	schw. —; ± 7;
590	schw. —	627	schw. —		schw. —
		625	schw. —	593	schw. —
		620	—		
		598	—		

Hiernach:

Brückenverschiebung $630 - 595,7 = 34,3$ mm

Röhrenverschiebung = 66 "

Also

Drahtlänge = 68,6 mm, Röhrenverschiebung = 66 mm

Tabelle IX.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung B der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster 58 mm.

Anfangsnulage		Nach der Verschiebung von 58—165.6 mm		Zurück zur Anfangslage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
640	+	640	+		
620	+	635	—; +; +		
600	+	634	schw. +		
590	± 7; schw. +	632	schw. +; ± 7		
585	schw. +		↔		
582	+; +	630	schw. —	582	+
581	g. schw. —	628	± 7; schw. —	581	± 7
	↔	625	—		↔
580	± 7; ± 7	620	—	579	± 7
579	± 7	600	—	578	schw. —
578	schw. —	580	—		
575	± 7; schw. —				
570	schw. —				
565	schw. —				
560	—				
580	—				
450	—				

Hiernach:

Brückenverschiebung $631 - 580,3 = 50,7$ mm

Eingeschaltete Drahtlänge = 101,4 "

Röhrenverschiebung = 107,6 "

Tabelle X.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung C der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster 70 mm.

Anfangsnulage		Nach der Verschiebung 70—150 mm		Zurück zur Anfangs- lage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
580	+	580	+		
570	+	578	schw. +		
560	+	575	± ∓		
550	+		↔		
540	+	574	± ∓	540	+
535	schw. +; schw. +	573	schw. -	535	schw. +
	↔	572	schw. -	534	± ∓
534	schw. -; schw. -	570	± ∓; schw. -	533	± ∓
533	schw. -	560	-	531	schw. -
532	± ∓; ± ∓	550	-	528	schw. -
530	-	530	-		
525	schw. -				
520	schw. -				
500	-				

Hiernach:

Brückenverschiebung 575 - 534,5 = 40,5 mm

Eingeschaltete Drahtlänge = 81 "

Röhrenverschiebung = 80 "

Tabelle XI.

Geschwindigkeitsmessung.

Kondensatorstellung C der Tab. I; Anfangsentfernung vom Fenster 59 mm.

Anfangsnulage		Nach der Verschiebung von 59—156 mm		Zurück zur Anfangs- lage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
600	+	600	+		
575	+	576	+		
550	+	575	+; ± ∓; -		
540	+	574	schw. +;		
530	+		schw. +; schw. -		

Tabelle XI (Fortsetzung).

Anfangsnulle		Nach der Verschiebung von 59—156 mm		Zurück zur Anfangslage	
mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag	mm der Skala	Ausschlag
520	± 7		↔	520	± 7; schw. +;
519	± 7; +	573	-; schw. +;		schw. +
518	schw. +		schw. -	519	schw. -
516	schw. +	570	schw. -	518	schw. +;
514	± 7 +; +;	560	schw. -		schw. -
	schw. +	550	schw. -	516	schw. -; ± 7
	↔	540	schw. -		↔
512	schw. -	530	-	514	schw. -; ± 7
510	schw. -			512	-; schw. -
500	-			510	-

Hiernach:

Brückenverschiebung $574 - 514 = 50$ mm

Eingeschaltete Drahtlänge = 100 „

Röhrenverschiebung = 97 „

Hiermit sind sämtliche Versuche, die ich angestellt habe, bei welchen während der Messung sich der Nullpunkt nicht wesentlich verschoben hat, hier mitgeteilt. Im folgenden ist das Resultat, ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit des Wellensystems, zusammengestellt.

Tabelle XII.

Röhrenverschiebung	151	118,5	107,6	97 mm
Eingeschaltete Drahtlänge	156	116	101,4	100 mm
	+ 3,28 %	- 2,15 %	- 6,11 %	+ 3 %

Röhrenverschiebung	93,8	80	66	62 mm
Eingeschaltete Drahtlänge	92	81	68,6	59 mm
	- 1,45 %	+ 1,25 %	+ 3,44 %	- 5,25 %

Das arithmetische Mittel aus den einzelnen Beobachtungen ergibt hiernach als wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen den Wert der Lichtgeschwindigkeit mit einer Abweichung von $\frac{1}{2}$ Proz.

Der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung beträgt 3,87 Proz., der wahrscheinliche Fehler $\pm 2,58$ Proz., der mittlere Fehler des Resultates $\pm 1,37$ Proz., der wahrscheinliche Fehler $\pm 0,91$ Proz.

Da also die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit innerhalb der Versuchsfehler liegt, so folgt mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa ± 1 Proz.:

Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen ist gleich der Lichtgeschwindigkeit.

Durch dieses Resultat ist demnach die Berechtigung der heutigen physikalischen Vorstellungen von der Natur der Röntgenstrahlen als einer Erscheinung des Lichtäthers erwiesen.

Der hier verwendete Apparat ermöglichte es, Lichtwegzeiten von wenigen Zentimetern auf wenige Prozent genau zu messen. Der Hinweis sei gestattet, daß seine Verwendbarkeit nicht auf das hier behandelte Problem beschränkt ist. *Jede Art der Strahlung, die periodisch erregbar, oder durch periodische Kräfte zerlegbar ist, und ihrerseits polare Eigenschaften eines schwingenden Systems auslöst, wird sich, wie ich denke, mit diesem Apparat untersuchen lassen.* Diese Bedingung wird vielleicht für alle bekannten Strahlenarten realisierbar sein.

(Eingegangen 17. April 1906.)

3. Bemerkung

*zur Abhandlung des Hrn. L. Pfaundler:
„Über die dunklen Streifen, welche sich auf den
nach Lippmanns Verfahren hergestellten Photo-
graphien sich überdeckender Spektren zeigen
(Zenkersche Streifen)“; von Hans Lehmann.*

(Hierzu Taf. V.)

In der zitierten Abhandlung¹⁾ berichtet Hr. L. Pfaundler über Beobachtungen, die er an einigen nach Lippmanns Verfahren erzeugten farbigen Spektrumphotographien angestellt hat. Diese farbigen Aufnahmen, von Hrn. R. Neuhaus hergestellt, zeigen zwei sich in entgegengesetzter Farbenfolge überdeckende Spektren, welche von einer größeren oder kleineren Anzahl parallel den Spektrallinien verlaufenden mehr oder weniger intensiven dunklen Streifen mit äquidistanten Abständen durchzogen werden. Diese Streifen sind von Zenker (welcher bekanntlich die erste stichhaltige Theorie der direkten Farbenphotographie aufstellte) vorausgesagt worden; auf seine Veranlassung hat E. Valenta²⁾ zuerst (etwa 1895) Spektralaufnahmen, welche diese Streifen zeigen, hergestellt (nicht Neuhaus, wie Hr. Pfaundler sagt)³⁾. Zenker erklärte diese Streifen als „Talbotsche Interferenzstreifen“⁴⁾, während sie Hr. O. Wiener⁵⁾ als „Schwebungen“ bezeichnet (nach einer schriftlichen Mitteilung des Hrn. Neuhaus an Hrn. Pfaundler). Nach einem Vorschlag des Hrn. Neuhaus gibt Hr. Pfaundler diesen Streifen den Namen „Zenkersche Streifen“. Eine genaue Untersuchung dieser Streifen war jedoch bisher nicht unternommen worden.

1) L. Pfaundler, Ann. d. Phys. 15. p. 371. 1904.

2) R. Neuhaus, Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren (Knapp, Halle a. S.) p. 54. 1894.

3) L. Pfaundler, l. c. p. 371.

4) R. Neuhaus, l. c. p. 54.

5) L. Pfaundler, l. c. p. 371.

Hr. Pfaundler gibt nun eine eingehende Theorie dieses Phänomens und findet eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Streifenabständen. Schließlich folgert er aus seiner Untersuchung für das Problem der Photographie in natürlichen Farben:

1. „Das Auftreten der Zenkerschen Streifen liefert den schlagenden Beweis, daß es eine ganze Reihe von Farbenpaaren gibt, welche sich beim Lippmannschen Verfahren nicht zu einer korrekten Farbmischung vereinigen, sondern sich gegenseitig zu schwarz neutralisieren.“ Hr. Pfaundler geht aber noch weiter; er bezieht seine Folgerungen auch auf die Wiedergabe farbiger Gegenstände. Die (ihm wahrscheinlich bis dahin zu Gesicht gekommenen) farbigen Aufnahmen von Gegenständen gäben annähernd homogene Farben (z. B. bunte Vögel etc.) recht gut wieder, während Mischfarben, welche in großer Mannigfaltigkeit und Abwechslung am Objekte vorkämen, wie z. B. auf Landschaftsaufnahmen *matt gefärbt* erscheinen, da die Auslöschungen der Farben hier zwar nirgends kompakt anträten, sondern sich vielmehr nur wie ein Schleier auf das ganze Bild verteilen, so daß also sein Endurteil lautet:

2. „Das Lippmannsche Verfahren ist demnach nicht allein wegen seiner unsicheren und schwierigen Handhabung, sondern vor allem wegen des Versagens seiner theoretischen Grundlage nicht als eine vollkommene Lösung des Problems der Farbenphotographie anzuerkennen.“ Das Ergebnis meiner neuesten Untersuchungen¹⁾ über Lippmann-Photographie steht jedoch mit Hrn. Pfaunders Resultat nicht im Einklang. Einmal kann das Lippmannsche Verfahren derzeit wohl als die leichteste und einfachste Methode der Farbenphotographie gelten. Ferner habe ich gezeigt, daß es unter Berücksichtigung der von mir gegebenen Vorschriften mit Sicherheit gelingt, von farbigen Gegenständen (z. B. Landschaften, Personen etc.) Bilder von hoher *Brillanz* und großer *Naturtreue* zu erhalten. Ich stehe daher nicht an, das Lippmannsche Verfahren aus diesen Gründen geradezu als die Farbenphotographie *par*

1) H. Lehmann, Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie mittels stehender Lichtwellen nach Lippmanns Methode. Freiburg i. B. 1906. Trömers Universitätsbuchhandlung (Ernst Harms).

ἐξοχῶ hinzustellen. Ich habe nämlich für diese Fälle die theoretische Grundlage so modifiziert, daß sie nicht versagt, d. h. daß die „Reversibilität des Vorganges“ gewahrt bleibt bez. leicht zu erreichen ist, indem ich eine neue Methode der „Abstimmung“ anwandte. Bezüglich der näheren Ausführung kann ich hier nur auf die zitierte Schrift verweisen.

Es geht nun aber ferner aus meinen Darlegungen hervor, daß die nach Hrn. Pfaundler den „Zenkerschen Streifen“ zugrunde liegende „Auslöschung“ niemals die Ursache eines Mißerfolges bei der photographischen Wiedergabe heterogener Mischfarben sein kann, da nach meinen theoretischen Untersuchungen eine solche Auslöschung gar nicht in Frage kommt.

Eine Art „Auslöschung“, aber *nicht* im Sinne des Hrn. Pfaundler, tritt bisweilen nur auf bei der Wiedergabe *homogener*, d. h. spektraler Mischfarben; ich sage absichtlich „bisweilen“, denn das Auftreten hängt von verschiedenen Einflüssen, sowohl von dem Intensitätsverhältnis der einwirkenden Komponenten der Mischfarben etc., als auch ganz besonders von der Dicke der empfindlichen Schicht ab, was Zenker und auch Pfaundler¹⁾ bereits erkannt haben, was indessen aus Hrn. Pfaunders Abhandlung nicht klar hervorgeht, denn er sagt an einer Stelle²⁾ ohne nähere Erklärung: „Auf der rechteitigen Bildhälfte sind die Streifen aus unbekanntem Grunde ausgeblieben.“ Derartige Anomalien, welche sich auch bisweilen auf meinen Aufnahmen zeigten, erklären sich einfach durch eine ungleichmäßige, etwa keilförmige Dicke der Schicht, wie das ja beim „Handguß“ auftritt. Bei dem viel gleichmäßigeren Maschinenguß³⁾ treten Anomalien nicht mehr auf, ja es wurde hierbei durch geeignete Wahl der Schichtdicke, der Korngröße etc. erreicht, daß von den Zenkerschen Streifen in der Regel nur die beiden mittelsten, und auch diese nur breit und wenig intensiv auftraten⁴⁾, so daß hier selbst an der dunkelsten Stelle eines Streifens nicht von einer „Auslöschung“, sondern nur von einer geringen Schwächung der relativen Intensität

1) L. Pfaundler, l. c. p. 371.

2) L. Pfaundler, l. c. p. 382.

3) Nach meinen Angaben werden Lippmann-Platten von der Trockenplattenfabrik Kranzeder & Cie. in München hergestellt.

4) H. Lehmann, l. c. p. 12, 78, 79.

des reflektierten Lichtes die Rede sein kann; im Spektroskop zeigte dieses Licht deutlich getrennt die beiden Komponenten der Mischfarbe.

Da man es also in der Hand hat, die Entstehung von „Zenkerschen Streifen“ zu vermeiden bez. ihre Intensität zu schwächen, so kann man mit Sicherheit spektrale Mischfarben aus zwei, ja wie ich gezeigt habe aus drei Komponenten farbig fixieren.

(Häuft man dagegen eine noch größere Zahl homogener Farben zu einer Mischfarbe, so ergibt die Spektralanalyse des von der Mischfarbenaufnahme reflektierten Lichtes kein diskontinuierliches Spektrum mehr, sondern ein kontinuierliches. Diese Erscheinung ist jedoch nur als ein *scheinbares* „Versagen der theoretischen Grundlage“ aufzufassen, sie ist vielmehr sozusagen eine Folge der „Unzulänglichkeit der Materie“, d. h. der *endlichen* Größe des reflektierenden Silberkornes. Die bestehenden Theorien¹⁾ der Lippmann-Photographie setzen nämlich ein unendlich kleines oder wenigstens im Verhältnis zur Lichtwellenlänge kleines Korn voraus, was nicht realisierbar ist.

Diese „Unzulänglichkeit der Materie“ ist z. B. auch der Grund, weshalb es nicht gelingt, den Lippmannschen Quecksilberspiegel einfach durch einen an die empfindliche Schicht angelegten Metallspiegel zu ersetzen, was theoretisch möglich wäre²⁾.)

Man kann also auch nach dieser Richtung hin nicht von einem „Versagen der theoretischen Grundlage der Lippmann-Photographie“ sprechen.

Es fallen somit die weitgehenden Schlüsse, welche Hr. Pfaundler aus dem Auftreten der „Zenkerschen Streifen“ zog, in sich zusammen.

Es ist jedoch nicht uninteressant, dieses Phänomen an sich näher zu studieren.

Die Identifizierung Zenkers dieser Streifen mit „Talbot'schen Streifen“ ist, wie man leicht sieht, nicht stichhaltig.

Hr. Pfaundler versucht daher diese Erscheinung von

1) z. B. G. Lippmann, Journ. de Phys. p. 107. 1894; O. Wiener, Ann. d. Phys. p. 488. 1899.

2) H. Lehmann, l. c. p. 32 ff.

einem anderen Gesichtspunkte aus zu erklären. Aber auch hier stehen seine Resultate mit den meinigen in Widerspruch. Die von mir gegebene Theorie¹⁾ der in Frage stehenden Streifen deckt sich vielmehr mit der Anschauung des Hrn. O. Wiener²⁾, der sie Neuhaus gegenüber kurz als „*Schwebungen*“ bezeichnet hat.³⁾ Offenbar hat Hr. Pfaundler diese Andeutung mißverstanden.

Zunächst sei es mir gestattet, auf einige Punkte in der Abhandlung des Hrn. Pfaundler hinzuweisen, welche nach meiner Meinung mit den bestehenden Anschauungen vom Wesen der stehenden Wellen nicht im Einklang zu stehen scheinen.

Zu diesem Zwecke ist es nötig, kurz auf die Darlegungen des Hrn. Pfaundler einzugehen.

Hr. Pfaundler gibt eine geometrische Konstruktion⁴⁾ vom „System der stehenden Lichtwellen unter den verkehrt parallel sich überdeckenden Spektren“, wobei er den Vorgang in stark vergrößertem Maßstabe darstellt, wie er sich in einem Querschnitt senkrecht zu den Spektrallinien abspielt. Auf zwei am Ende einer Grundlinie von der Länge der Spektren stehenden Vertikalen zeichnet er je zwei Systeme stehender Wellen auf, von welchen jedes einem der beiden sich überdeckenden Spektren angehört. Sodann werden die geometrischen Örter sämtlicher Schwingungsknoten und Schwingungsbänche erst des einen, dann des anderen Spektrums konstruiert, welche Liniensysteme sich in dem angenommenen Falle von Normalspektren einfach als gerade Linien erweisen.

Hr. Pfaundler sucht nun die geometrischen Örter aller der Punkte, an welchem der Bauch der dem einen Spektrum angehörenden Welle entgegengesetzt gerichtet ist dem der anderen Welle und meint nun die Kurven der Auslöschung gefunden zu haben; die Örter der maximalen Helligkeit dagegen seien dort, wo die Bäuche gleichgerichtet wären.

Das heißt also mit anderen Worten, daß die Wellen verschiedener Schwingungsdauer interferieren. Ich weiß nicht, ob

1) H. Lehmann, l. c. p. 78/79.

2) Nach einer von Hrn. Prof. Wiener mir freundlichst gemachten mündlichen Mitteilung.

3) L. Pfaundler, l. c. p. 371.

4) L. Pfaundler, l. c. p. 373.

man diese Annahme ohne weiteres machen kann, jedenfalls ist mir ein strenger experimenteller Beweis nicht bekannt. Meines Wissens nimmt man bei derartigen Problemen immer an, daß verschiedenfarbiges Licht nicht interferiert.

Aber selbst dann, wenn man die Interferenz zuläßt, würde das eine System der Pfaunderschen Kurven nicht den geometrischen Örtern der Auslöschung entsprechen, wenigstens nicht der „synchronen“ Auslöschung, denn die Schwingungsbäuche der interferierenden Wellen sind ja infolge des längs der Kurve variablen Verhältnisses ihrer Schwingungsdauern niemals gleichzeitig sämtlich entgegengesetzt gerichtet. Aber selbst an einem Punkte der Kurve wäre die Auslöschung nur momentan, allerdings würde sie sich periodisch wiederholen, nach Art der aus der Akustik bekannten „Schwebungen“. Das von den beiden Lichtbewegungen gleichzeitig ergriffene Ätherteilchen würde sich dann etwa in der Weise wie ein Helmholtzsches Doppelpendel bewegen. Nun ist aber für die in Betracht kommenden Fälle die Schwebungsperiode, d. h. die Zeit, welche von einer Auslöschung oder Schwächung der Lichtwirkung bis zur nächsten verstreicht, fast von der Größenordnung der Schwingungsdauer des Lichtes selbst, also jedenfalls sehr klein im Verhältnis zur Belichtungszeit, welche zur Erzeugung photographischer Bilder nötig ist, und die gerade bei Lippmann-Platten infolge ihrer relativ geringen Empfindlichkeit oft Minuten beträgt.

Genau dasselbe würde für die Pfaunderschen Kurven der Helligkeit gelten, d. h. die beiden Kurvensysteme unterscheiden sich gar nicht voneinander, da die photographische Wirkung proportional der Belichtungszeit ist.

Das Resultat wäre also, daß die von Hrn. Pfaundler gezeichneten Systeme *H* und *D* (Hell und Dunkel) ausschließliche Kurven maximaler Helligkeit enthalten.

Es ist nun sehr leicht, auf Grund derselben Voraussetzungen die Kurven maximaler Auslöschung zu finden: Es sind das die Kurven, welche diejenigen Punkte verbinden, in denen immer je ein Schwingungsbauch des einen Spektrums mit dem entsprechenden Schwingungsknoten des anderen Spektrums eintrifft, d. h. in der Figur des Hrn. Pfaundler die Schnittpunkte der ausgezogenen mit den punktierten Geraden. Diese Kurven verlaufen naturgemäß genau in der Mitte zwischen

den Kurven maximaler Helligkeit. Es leuchtet wohl auch ohne weiteres ein, daß längs der Kurven der Maximalauslöschung innerhalb des hier in Betracht kommenden Wellenlängenbereiches die Intensität niemals 0 sein kann.

Es dürften also die in der Abhandlung des Hrn. Pfaundler bereits gezeichneten hyperbolischen Kurven um die doppelte Anzahl zu vermehren sein. Nach dieser geometrischen Konstruktion ergeben sich aber Abstände der „Zenkerschen Streifen“, welche nur halb so groß sind als die aus Hrn. Pfaunders ursprünglicher Figur folgenden.

Daß Hrn. Pfaunders Berechnung der Streifenabstände mit der Beobachtung gut übereinstimmen, ist rein zufällig und liegt wohl nur an der relativ weiten Grenze, innerhalb welcher die Angaben über die Dicke der empfindlichen Schicht schwanken. Durch Annahme von einer anderen Schichtdicke würde man leicht in derselben Weise, wie Hr. Pfaundler zeigte, zu den beobachteten Werten kommen. Ich erspare mir jedoch die nochmalige Durchrechnung, da ich weiter unten auf die Streifenabstände zurückkommen werde.

Schließlich möchte ich noch einen Punkt am Schlusse der Abhandlung des Hrn. Pfaundler erwähnen.

Hr. Pfaundler spricht dort von dem „Prinzip der Koexistenz kleinster Bewegungen“; er meint, daß hiernach in der entwickelten Schicht einer spektralen Mischfarbenaufnahme die Schwingungsbäuche und Schwingungsknoten einer jeden der beiden Wellen sich *diskret* ausprägen würden, so daß hierdurch auch andere Abstände der „Zenkerschen Blättchen“ entstehen würden, als sie der halben Wellenlänge des wirksam gewesenen Lichtes entsprächen, was zu Störungen bei der Farbenwiedergabe Veranlassung geben würde. Auch diese Anschauung widerspricht ebenso wie die vorhergehenden in der Abhandlung der Wirklichkeit: Auch hier superponiert Hr. Pfaundler *Bewegungsformen* eines bestimmten Augenblickes, während man bei dem in Frage kommenden Problem doch wohl die *Intensitäten* bez. ihre Wirkungen superponieren muß.

Erst unter Berücksichtigung dieser Größen kommt die Theorie mit der Wirklichkeit in Einklang, wie meine mikroskopischen Schnitte durch spektrale Mischfarbenaufnahmen zeigen. Bei meinen theoretischen Untersuchungen bediene ich

nich der Hypothese, daß verschiedenfarbiges Licht nicht interferiert; sodann superponiere ich einfach den photochemischen Effekt der einen Komponente dem der anderen Komponente der Mischfarbe und erhalte so eine Dichtenkurve des photographischen Niederschlages, deren Verlauf nach meinen Messungen genau mit dem der beobachteten übereinstimmt.

Beiläufig erwähne ich noch, daß der Dichtenverlauf keinen Unterschied für die beiden Fälle zeigte, wenn die beiden Wellen gleichzeitig oder nacheinander an derselben Stelle eingewirkt hatten.

Auf beistehender Taf. V ist die Mikrophotographie eines Schnittes durch eine Stelle reproduziert, an der die Wellenlängen 563 und 482 $\mu\mu$ wirksam waren.¹⁾ Man findet hier überhaupt keine Äquidistanz der Einzelknoten oder -bäuche mehr, welche genannten Wellenlängen entsprächen. Daß die oben erwähnten, von Hrn. Pfaundler vermuteten Störungen nicht eintreten, habe ich durch spektrale Analysierung des an derartigen Mischfarbenaufnahmen reflektierten Lichtes bewiesen. Ferner bemerkt man an diesem Schnitte deutlich ein periodisches, schwebungsartiges Abklingen der Maximalintensitäten, und diese Art Schwebungen ist es, durch welche die „Zenkerischen Streifen“ zustande kommen.

Die Reflexionskraft der entwickelten Platte hängt nämlich ab von dem Grade der „Reinheit“ der stehenden Wellen, d. h. dort, wo der Unterschied zwischen den Maximis und Minimis des Niederschlages am stärksten ausgeprägt ist, also an den „Bäuchen“ der Schwebungsperiode, wird das Maximum der Reflexionskraft eintreten, während an den Knoten der Schwebungsperiode eine wesentlich geringere Reflexion stattfindet, wobei man die ganze Schwebung wieder als stehende Welle auffassen kann.

Man kann sich nun in einfachster Weise für eine oben beschriebene spektrale Mischfarbenaufnahme die geometrischen Örter der Schwebungsbäuche und -knoten in folgender Weise konstruieren:

Ich habe gezeigt, daß die Anzahl der Teilmaxima inner-

1) In der zitierten Schrift von mir finden sich noch Mikrophotographien von Schnitten durch Aufnahmen von homogenem Licht, sowie durch Aufnahmen von Gegenständen.

halb einer Schwebungsperiode sich durch folgende Formel darstellen läßt¹⁾:

$$z = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

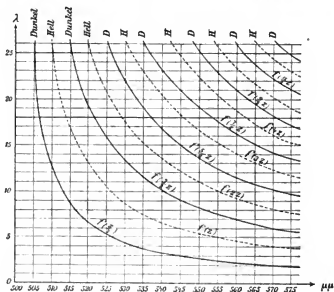
wobei $\lambda_2 > \lambda_1$ die einwirkenden Wellen sind. z repräsentiert dann die Länge der Schwebungen, angenähert ausgedrückt in Vielfachem von $\lambda_1 + \lambda_2/2$, d. h. einer mittleren Wellenlänge. Läßt man nun z. B. die beiden Normalspektren mit den Wellenlängen $500 \mu\mu$ koinzidieren, so erhält man die übrigen koinzidierenden Wellenlängen einfach durch Addition und Subtraktion einer beliebigen Zahl, z. B. Vielfache von 5, zu bez. von 500, wie es folgende Tabelle zeigt:

λ_2	λ_1	$z = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$
500	500	∞
505	495	$50\frac{1}{2}$
510	490	$25\frac{1}{2}$
515	485	$17\frac{1}{6}$
520	480	13
525	475	$10\frac{1}{2}$
530	470	$8\frac{5}{6}$
535	465	$7\frac{9}{14}$
540	460	$6\frac{3}{4}$
545	455	$6\frac{1}{45}$
550	450	$5\frac{1}{4}$
555	445	$5\frac{1}{55}$
560	440	$4\frac{2}{3}$
565	435	$4\frac{2}{16}$
570	430	$4\frac{1}{14}$
575	425	$3\frac{5}{6}$

Die letzte Kolumne gibt also die Länge einer jeden Schwebung an. Man konstruiert nun $f(z)$, indem man z als Ordinaten, und als Abszissen die Wellenlängen des einen Spektrums

1) H. Lehmann, l. c. p. 78. (Diese Formel gilt nur für das hier in Betracht kommende Intervall von etwa $400-800 \mu\mu$, die Bedingung lautet also: $\lambda_2 - \lambda_1 \leq \lambda_1$; für $\lambda_2 - \lambda_1 \geq \lambda_1$ ist $z = \lambda_2/\lambda_1$. Man könnte die Wellenlänge der Schwebung auch nach der bekannten Formel $\lambda = \lambda_1 \lambda_2 / \lambda_2 - \lambda_1$ bestimmen; jedoch halte ich obige Darlegung für anschaulicher, weil z direkt die mikroskopisch beobachteten Teilmaxima der Schwebung angibt.)

aufträgt, wobei die Abszissenachse zugleich die Schnittlinie durch die Oberfläche der Schicht darstellt. Da jedoch, wie auch die Mikrophotographie zeigt, an der Oberfläche der Schicht immer ein Schwebungsbauch liegt, so findet man den der Wirklichkeit entsprechenden geometrischen Ort der ersten Schwebungsminima von der Schichtoberfläche aus, in dem man als Ordinaten $z/2$ aufträgt, wie es in beistehender Figur geschehen ist.



Die tiefer liegenden Schwebungsminima ergeben sich aus den Kurven $f(\frac{3}{2}z)$; $f(\frac{5}{2}z)$; ..., während die Schwebungsmaxima (in der Figur punktiert) auf den Kurven $f(z)$; $f(2z)$; $f(3z)$; ... liegen. Ein Vergleich mit der nach obiger Darlegung ergänzten Figur des Hrn. Pfaundler zeigt eine vollkommene Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen hyperbolischen Kurvensysteme. Auf der Rückseite (Glasseite) der Platte, wo die Kurven der Schwebungsminima zutage treten, zeigen sich die „Zenkerschen Streifen“. Über den Abstand dieser Streifen voneinander kann man sich in folgender Weise klar werden:

Wie schon Zenker und Hr. Pfaundler feststellten, hängt der Abstand von der Dicke der Schicht ab. Man muß jedoch,

wie man leicht sieht, diese Funktion etwas anders formulieren: Der Abstand der „Zenkerschen Streifen“ hängt von der Dicke der Schicht ab, soweit letztere von den „Zenkerschen Blättchen“ durchsetzt ist. Es zeigt sich nämlich, daß die Belichtungszeit bisweilen nicht ganz dazu ausreichte, so daß sich die Schichtungen nur in der Nähe der Oberfläche bilden; auch ist die Art der Entwicklung, die Absorption des Niederschlages etc. von Einfluß auf die Anzahl der reflektierenden Schichten.

In den meisten Fällen beträgt die Anzahl der im Mikroskop noch erkennbaren Schichtungen 18—25 an meinen Aufnahmen. Zieht man also in der Höhe $z = 18$ bis 25λ eine Parallele zur Abszisse, so sind die Abstände der Schnittpunkte dieser Linien mit den ausgezogenen Kurven gleich den Abständen der beobachteten dunklen „Zenkerschen Streifen“, welche, wie aus der beistehenden Figur hervorgeht, ein Intervall von 10—15 μ auf der Spektrumphotographie umfassen, was in der Tat mit der Wirklichkeit übereinstimmt.

Daß die „Zenkerschen Streifen“ von der Schichtseite aus nicht oder doch nur sehr undeutlich sichtbar sind, erklärt sich einmal dadurch, daß die Kurven maximaler Auslöschung nicht in die Oberfläche münden und daß andererseits infolge starker Absorption des Niederschlages nur eine relativ geringe Anzahl Zenkerscher Blättchen bei der Reflexion mitwirken.

Bis vor kurzem hatte ich mir selbst ganz ähnliche Anschauungen über das Wesen der stehenden Wellen gebildet¹⁾, wie sie Hr. Pfaundler in seiner Abhandlung darlegte. Hier konnte eben nur das Mikroskop wirklich sicheren Aufschluß geben.

Zum Schluß sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, der optischen Anstalt von C. Zeiss in Jena für die Überlassung wertvoller mikroskopischer Apparate verbindlichst zu danken, desgleichen Hrn. Dr. Köhler, der die vortrefflichen Mikrophotographien ausführte.

Jena, im Mai 1906.

1) H. Lehmann, Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer. Physik Zeitschr. 1905.

(Eingegangen 2. Juni 1906.)

**4. Über die Darstellung des Ozons
aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch
stille Gleichstromentladung aus metallischen
Elektroden;
von E. Warburg und G. Leithäuser.**

III. 7)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 38. In technischen Betrieben gewinnt man das Ozon aus atmosphärischer Luft, indem man in derselben stille Wechselstromentladungen entweder aus dielektrischen Oberflächen (Siemenssche Röhre) oder aus metallischen Elektroden hervorbringt. Nach früheren Versuchen (II, § 35—37) schien die Anwendung von stillen Gleichstromentladungen aus metallischen Elektroden Vorteile für die Darstellung des Ozons zu bieten. Wir haben daher versucht, was sich auf diesem Wege etwa erreichen läßt. Es kommt indessen, besonders bei der technischen Anwendung, nicht bloß auf die Ausbeute an Ozon, sondern auch auf die Konzentration desselben an, mit deren Zunahme bekanntlich die Ausbeute sinkt. Wir haben daher die Stromausbeute \mathfrak{A} (Gramm Ozon pro Ampèrestunde) und die technische Ausbeute \mathfrak{B} (Gramm Ozon pro Kilowattstunde) als Funktion der Konzentration für trockenen Sauerstoff und trockene atmosphärische Luft bestimmt.²⁾ Ist V die Potentialdifferenz der Elektroden in Volt, so ist $\mathfrak{B} = \mathfrak{A}/V$.

§ 39. Im allgemeinen wurde wie früher verfahren, nämlich der zu ozonisierende getrocknete Gasstrom durch den mit der Elektrisiermaschine oder der Hochspannungsbatterie betriebenen

1) Numerierung und Paragraphierung dieser und der folgenden Mitteilung schließen sich an zwei frühere verwandte Mitteilungen an (Mitteilung I diese Ann. 13. p. 464. 1904; Mitteilung II ibid. 17. p. 1. 1905.)

2) In der II. Mitteilung wurde die Stromausbeute in Milligramm Ozon pro Ampèremminute (bezeichnet durch A) und die technische Ausbeute in Gramm Ozon pro Pferdestunde (bezeichnet durch B) angegeben.

Entladungsapparat IV (II, § 16), alsdann durch eine Vorlage mit neutraler 10 proz. Jodkaliumlösung geleitet und die Ozonmenge durch Titrieren mit Natriumhyposulfit gemessen (vgl. II, § 14). Doch wurden im einzelnen folgende Abänderungen vorgenommen.

1. Es hat sich gezeigt, daß die stille Entladung nicht nur aus Spitzen, sondern auch aus Kugeln von 1,5–2 mm Durchmesser erhältlich ist, bei negativem Kugelpotential ohne weiteres; will man bei positivem Kugelpotential einen Büschel erhalten, so ist es notwendig, eine ungefähr 0,1 mm lange Funkenstrecke in freier Luft vorzuschalten, da anderenfalls entweder stille Entladung mit positiver Lichthaut oder Funkenentladung eintritt.

Nun liefert die Kugelelektrode, besonders als Kathode in atmosphärischer Luft, eine sehr viel größere Ausbeute als die Spitzenelektrode, vermutlich weil bei jener die Stromdichte kleiner ist als bei dieser (II, § 18). Auch werden die Kugelelektroden nicht, wie nach II, § 28 1. die Spitzenelektroden, durch den Gebrauch ungünstig verändert. Bei den neuen Versuchen haben wir daher stets Kugelelektroden benutzt, welche wir an 1 mm dicke Platindrähte anschmolzen.

2. Die innere Belegung einer großen Leidener Flasche war einerseits an die den Versuchsstrom liefernde Elektrode der Maschine gelegt, andererseits über eine 1 cm lange Luftstrecke zwischen Spitzen zur Erde geleitet. Wenn man in diese Erdleitung ein Geisslersches Rohr und ein Telephon aufnahm, so erschien die Kathode des Geisslerschen Rohres im rotierenden Spiegel betrachtet als völlig gleichförmiges Lichtband und das Telephon schwieg. Das Potential konnte also als konstant betrachtet werden. Das war nicht mehr der Fall, wenn man die stille Entladung im Apparat in die Funkenentladung übergehen ließ. Daß der Strom konstant war, wurde ebenso durch das Verhalten eines Geisslerschen Rohres erkannt, welches zwischen die Maschine und die innere Belegung der Flasche gelegt war. Bei den Versuchen blieb die Flasche stets angeschaltet, während die Prüfungsapparate entfernt waren.

3. Vor dem Eintritt in die Trockenröhren passierte die Luft eine Flasche mit Kaliumpermanganatlösung. Als dann trat beim Titrieren der Jodlösung niemals Nachbläuung auf,

auch wenn keine Wasservorlage vor der Jodkaliumlösung angewandt wurde (vgl. II, § 30). Über die Entstehung der Nachbläuung bei Gegenwart von oxydabler Substanz im Entladungsapparat vgl. IV, § 51.

Aber gleichwohl vermindert die Einschaltung der Wasservorlage vor der KJ-Lösung die Jodabscheidung in letzterer um 5—6 Proz., was niemals eintritt, wenn das Ozon aus reinem Sauerstoff bereitet wird und von einem im Entladungsapparat gebildeten Jod abscheidenden Stickoxyd herrühren muß, andererseits steht nicht fest, daß durch Anwendung der Wasservorlage die Ozonbestimmung richtig wird (II, § 30). Bei dieser nicht zu behebenden Unsicherheit in der Bestimmung des aus atmosphärischer Luft gewonnenen Ozons haben wir es vorgezogen, die Wasservorlage wegzulassen und die erhaltenen Werte unkorrigiert anzugeben. Auch bei der Ozonbestimmung in technischen Betrieben wird sie unseres Wissens nicht angewandt.

§ 40. Im folgenden teilen wir die Ergebnisse unserer Versuche mit. Wir nennen die kleine Elektrode des Entladungsapparates, an welche die Spannung angelegt wird, die Spannungselektrode, die gegenüberstehende geerdete aus einem größeren Platinblech bestehende (II, § 16) die Erdelektrode. Als Spannungselektroden dienten 4—8 nebeneinander geschaltete Kugeln. Der Druck p im Apparat überstieg den atmosphärischen um etwa 20 mm Q. J ist die Stromstärke in Ampère, J_1 die Strombelastung einer Kugel.

Die erste Kolumne gibt die Journalnummer des Versuches, die zweite unter v die Anzahl von Kubikzentimetern Gas, gemessen bei Atmosphärendruck, welche in der Sekunde den Apparat passierte. Werden in t Minuten m Milligramm Ozon erzeugt, so ist die Konzentration c (dritte Kolumne) gleich $m \cdot 10^3 / v \cdot t \cdot 60$ g/cbm. \mathfrak{A} ist die Stromausbeute in Gramm Ozon pro Ampèrestunde, \mathfrak{B} die technische Ausbeute in Gramm Ozon pro Kilowattstunde. V bedeutet das Potential der angelegten Flasche (§ 39) gegen Erde; wo also eine Funkenstrecke vorgeschaltet wurde, ist deren Potentialdifferenz in V mit einbegriffen.

Nach der graphischen Darstellung der Versuche liegt kein Grund vor, einen anderen als einen linearen Zusammenhang

zwischen \mathfrak{A} und c innerhalb der Versuchsgrenzen anzunehmen; eine ausgleichende Formel für diesen Zusammenhang ist jedesmal beigelegt. Die unregelmäßigen Abweichungen der beobachteten Werte von der Formel belaufen sich gewöhnlich auf höchstens 2 Proz., doch kommen auch größere Abweichungen vor, besonders für positive Spannungselektrode; auch sind die Abweichungen größer für Luft als für Sauerstoff, und treten besonders bei höheren Konzentrationen auf.

Das Potential V steigt mit wachsender Ozonkonzentration, mehr bei atmosphärischer Luft als bei Sauerstoff, mehr bei negativer als bei positiver Spannungselektrode (vgl. II, § 32) und es kann auch ein linearer Zusammenhang zwischen V und c angenommen werden. Demgemäß kommt bei der Darstellung von \mathfrak{B} als Funktion von c ein kleines quadratisches Glied hinzu.

Der angewandte Sauerstoff entstammte einer Lindeschen Bombe und war 98—98 $\frac{1}{2}$ Proz. Bei positiver Spannungselektrode wurde die Stromstärke immer so groß gewählt, daß ein langer Büschel entstand (vgl. II, § 28 und 35).

§ 41. Sauerstoff, negative Spannungselektrode.

I. 8 Kugeln ohne Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^8 = 0,14, \quad J_1 \cdot 10^8 = 0,0175, \quad p = 796, \quad \theta = 20^\circ.$$

Nr.	v	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
543	12,56	1,25	415	5930	70,0
544	6,32	2,46	400	5950	67,2
549	3,98	8,68	377	5980	63,0
546	3,92	3,93	397	5980	66,3
545	3,90	3,96	397	5980	66,3
550	3,0	4,87	376	6000	62,7
552	2,53	5,88	383	6020	63,6
551	1,95	7,20	361	6040	59,8
548	1,43	9,48	349	6100	57,2
553	0,97	12,9	314	6170	50,9

$$\mathfrak{A} = 419 - 7,74 \cdot c = 419 (1 - 0,0185 c).$$

$$\mathfrak{B} = 71,0 - 1,58 \cdot c + 0,00090 c^2 = 71,0 (1 - 0,0221 c + 0,000013 c^2).$$

$$V = 5900 + 21 c = 5900 (1 + 0,00356 c).$$

II. 4 Kugeln ohne Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^3 = 0,20, \quad J_1 \cdot 10^3 = 0,05, \quad p = 788, \quad \theta = 19^\circ.$$

Nr.	r	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
562	13,4	1,62	389	6710	58,0
555	12,5	1,74	391	6710	58,3
554	9,87	2,20	391	6850	57,1
558	5,63	3,73	378	6850	55,2
561	5,23	3,89	367	6900	53,2
556	5,38	3,94	382	6950	55,0
557	3,73	5,28	354	7040	50,3
560	2,77	6,81	339	7040	48,2
559	2,74	6,88	340	7040	48,3
563	1,93	9,34	323	7090	45,6

$$\mathfrak{A} = 409 - 9,60 \cdot c = 409 (1 - 0,0235 c).$$

$$\mathfrak{B} = 61,1 - 1,90 \cdot c + 0,0034 \cdot c^2 = 61,1 (1 - 0,0310 c + 0,000056 c^2).$$

$$V = 6690 + 50 c = 6690 (1 + 0,0075 c).$$

Atmosphärische Luft, negative Spannungselektrode.

I. 6 Kugeln ohne Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^3 = 0,14, \quad J_1 \cdot 10^3 = 0,0233, \quad p = 768, \quad \theta = 20^\circ.$$

Nr.	r	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
525	4,65	2,19	262	6710	39,0
526	1,85	4,98	242	6900	35,1
527	0,98	8,95	226	7220	31,3
528	0,77	9,62	190	7090	26,8

$$\mathfrak{A} = 281 - 7,92 c = 281 (1 - 0,0283 c).$$

$$\mathfrak{B} = 42,6 - 1,60 c + 0,0036 \cdot c^2 = 42,6 (1 - 0,0375 c + 0,000085 c^2).$$

$$V = 6590 + 60,7 \cdot c = 6590 (1 + 0,0092 c).$$

II. 8 Kugeln ohne Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^3 = 0,26, \quad J_1 \cdot 10^3 = 0,0325, \quad p = 777, \quad \theta = 19^\circ.$$

Nr.	r	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
533	9,95	1,90	262	6800	38,6
532	8,39	2,28	265	6900	38,5
531	6,29	3,00	262	6990	37,4
534	3,91	4,64	251	7280	34,5
535	1,96	7,34	200	7380	27,0
530	1,55	8,92	191	7380	26,0

$$\mathfrak{A} = 292 - 11,34 c = 292 (1 - 0,0389 c).$$

$$\mathfrak{B} = 43,3 - 2,23 c + 0,0068 \cdot c^2 = 43,3 (1 - 0,0514 c + 0,00016 c^2).$$

$$V = 6730 + 84,3 c = 6730 (1 + 0,0125 \cdot c).$$

III. 4 Kugeln ohne Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^3 = 0,16, \quad J_1 \cdot 10^3 = 0,065, \quad p = 775, \quad \theta = 19^\circ.$$

Nr.	r	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
518	12,2	1,62	274	7390	37,1
517	8,7	2,34	279	7770	35,9
512	6,2	3,09	259	7770	33,3
519	4,35	4,16	250	7890	31,7
521	3,69	4,66	238	7890	30,1
513	2,86	5,3	209	7890	26,5
520	2,17	6,73	196	8110	24,2
524	1,36	9,1	172	8230	20,9

$$\mathfrak{A} = 306 - 15,4 \cdot c = 306 (1 - 0,050 \cdot c)$$

$$\mathfrak{B} = 41,2 - 2,59 \cdot c + 0,0069 \cdot c^2 = 41,2 (1 - 0,0629 c + 0,00017 c^2)$$

$$V = 7430 + 94,5 \cdot c = 7430 (1 + 0,0127 c).$$

Sauerstoff, positive Spannungselektrode (Büschel).

4 Kugeln mit einer Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^3 = 0,13, \quad J_1 \cdot 10^3 = 0,033, \quad p = 766, \quad \theta = 17^\circ.$$

Nr.	r	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
582	18,0	1,18	599	8920	67,2
576	12,4	1,58	544	8920	61,0
581	11,0	1,79	549	8920	61,5
577	7,0	2,65	515	8920	57,7
593	4,37	3,92	475	8920	53,8
580	3,53	4,48	437	8920	49,0
578	3,52	4,54	442	8920	49,6
585	2,88	5,35	427	9030	47,3
584	1,53	8,49	360	9030	39,9

$$\mathfrak{A} = 598 - 30,7 \cdot c$$

$$\mathfrak{B} = 67,0 - 3,44 \cdot c$$

Atmosphärische Luft, positive Spannungselektrode (Büschel).

4 Kugeln mit einer Funkenstrecke.

$$J \cdot 10^3 = 0,2, \quad J_1 \cdot 10^3 = 0,05, \quad p = 788, \quad \theta = 18^\circ.$$

Nr.	r	c	\mathfrak{A}	V	\mathfrak{B}
564	38,2	0,58	400	7090	56,6
565	12,8	1,52	350	7190	48,7
570	10,6	1,91	364	7380	49,3
566	9,48	1,99	339	7290	46,5
568	7,13	2,72	349	7570	46,1
569	5,53	2,99	298	7570	39,4
567	4,15	3,94	295	7670	38,5

$$\mathfrak{A} = 412 - 31,2 \cdot c$$

$$\mathfrak{B} = 60 - 6 \cdot c$$

§ 42. Die Figg. 1 und 2 enthalten die graphische Darstellung sämtlicher Ergebnisse nach den ausgleichenden Formeln, Fig. 1 gibt die Stromausbeute α , Fig. 2 die technische Aus-

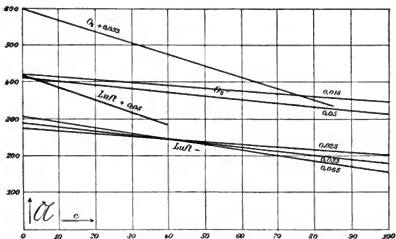


Fig. 1.

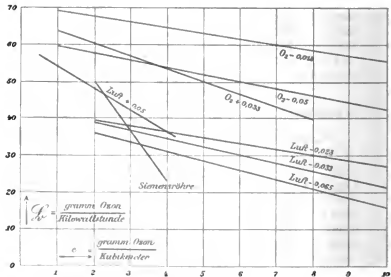


Fig. 2.

beute \mathfrak{B} als Funktion der Konzentration c . Die Strombelastung der einzelnen Elektrode (J_1) in Milliampère ist jedesmal beigelegt. Ein Blick auf die Figuren zeigt, daß die Stromausbeute für Sauerstoff und atmosphärische Luft bei positiver Spannungselektrode bedeutend schneller sinkt als bei negativer, im letzteren Fall um so langsamer, je kleiner die Strombelastung der einzelnen Kugel gewählt wird. Ebenso verhält sich die technische Ausbeute. Betrachten wir insbesondere den technisch wichtigsten Fall der Darstellung des Ozons aus atmosphärischer Luft, so erweist sich für kleine Konzentrationen bis etwa 4 g Ozon im Kubikmeter die Entladung aus positiver Kugel, für größere bis 10 g Ozon im Kubikmeter die Entladung aus negativer Kugel vorteilhaft und es ist bemerkenswert, daß hierbei mit schwacher Strombelastung ($0,023 \cdot 10^{-3}$ Amp.) bei einer Konzentration von 8—9 g Ozon im Kubikmeter noch ungefähr 30 g Ozon pro Kilowattstunde erhalten werden.

Die Linie AB enthält nach Angaben des Hrn. Dr. Erlwein¹⁾ die technische Ausbeute in atmosphärischer Luft für einen Siemensschen Ozonkastenapparat in Gramm Ozon pro Kilowattstunde. Die Ausbeute fällt hier rascher mit der Konzentration als bei der Entladung aus metallischen Kugelelektroden.

§ 43. Es wurde noch der Grenzwert c_∞ der Ozonkonzentration für den benutzten $98\frac{1}{2}$ proz. Sauerstoff und eine Kugel als negative Spannungselektrode im Differentialozonometer bestimmt.²⁾ Dieser Apparat liefert direkt die Ozonisierung ε , d. h. die Molzahl des gebildeten Ozons geteilt durch die Molzahl des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs, welche mit c durch die Gleichung $c = 10^6 \cdot \frac{1}{4} D \cdot \varepsilon$ zusammenhängt, wo D die Dichte des Sauerstoffs in g/ccm bei der Füllung bedeutet. Es ergab sich

Druck bei 16°	$J_1 \cdot 10^3$	ε_∞	c_∞
673	0,1	0,0407	73
673	0,06	0,0159	82
794	0,06	0,0462	93

1) G. Erlwein, Städte-Zeitung Jahrg. 3. p. 293. 1906.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 783. 1902.

Der letzte Versuch entspricht ungefähr den Verhältnissen der zweiten Versuchsreihe des § 41, welche bei der Konzentration 9,3 endigt. Man ist also hier von dem Grenzwert noch weit entfernt. Für die Entladung aus positiver Spannungslektrode mit Büschel liegt der Grenzwert tiefer, daher verlaufen die Kurven Fig. 1 und 2 in diesem Fall steiler.

Zusammenfassung. Die stille Gleichstromentladung aus kleinen Kugeln erweist sich als brauchbar für die Darstellung des Ozons aus atmosphärischer Luft. Für kleine Konzentrationen bis zu 4 g Ozon im Kubikmeter ist die Entladung aus positiver Kugel bei großer Strombelastung, für größere Konzentrationen bis zu 9 g Ozon im Kubikmeter die Entladung aus negativer Kugel bei kleiner Strombelastung vorteilhaft. Im letzteren Fall wurde bei der Konzentration von 8—9 g Ozon im Kubikmeter eine Ausbeute von ungefähr 30 g Ozon für die Kilowattstunde erreicht.

(Eingegangen 19. Mai 1906.)

**5. Über die Oxydation des Stickstoffs
bei der Wirkung der stillen Entladung auf die
atmosphärische Luft;
von E. Warburg und G. Leithäuser.**

IV.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 44. Es ist bekannt, daß die teilweise Ozonisierung des Luftsauerstoffs durch die stille Entladung von einer teilweisen Oxydation des Luftstickstoffs begleitet ist, und daß die zweite Wirkung unter Umständen eine hemmende Wirkung auf die erste ausübt. So wurden wir durch unsere Arbeiten über die Ozonisierung der Luft veranlaßt, auch die genannte Begleiterscheinung dieses Vorganges in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, und zwar stellten wir uns zunächst die Aufgabe, die ganze oxydierte Stickstoffmenge zu messen, ohne die Art des gebildeten Stickoxyds in Betracht zu ziehen.

§ 45. Die Lösung dieser Aufgabe wird erleichtert durch die Tatsache, daß die nitrosen Gase, welche den Entladungsapparat verlassen, in Gegenwart von Ozon von verdünnter Natronlauge (2 g NaOH im Liter) leicht absorbiert werden, und zwar genügt hierzu eine mit dieser Natronlauge beschickte Vorlage der I, § 3 beschriebenen Art. Daß die Absorption eine vollständige war, ergab sich daraus, daß in einer zweiten hinter die erste gesetzten gleichen Vorlage kein Stickstoff mehr gefunden ward.

Der Inhalt der Vorlage wurde nach dem Versuch in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand, während die Schale auf Eis stand, mit Schwefelsäure rasch

übergossen.¹⁾ Dabei entweicht ein großer Teil der Kohlensäure, welche in dem Alkali enthalten war, der Rest wird mit einer Pumpe abgesaugt; die frei werdende Salpetersäure bleibt hingegen in der Schwefelsäure absorbiert. Die Flüssigkeit wird in ein Lungesches Nitrometer eingelassen, in welchem sich durch Schütteln mit Quecksilber aller Stickstoff als NO entwickelt; dieses wird dem Volumen nach gemessen. Versuche, bei welchen eine bekannte Menge geschmolzenen Kalisalpeters in der Natronlauge aufgelöst wurde, ergaben einen Sollwert um 1—2 Proz. übersteigende Menge von NO.

§ 46. Die folgenden Versuche wurden mit dem Apparat IV (II, § 16) angestellt, dabei vier Platinkugeln mit vorgeschalteter Funkenstrecke als positive Spannungselektroden mit positivem Büschel benutzt. Sowohl trockene wie feuchte Luft kam zur Verwendung, der Wasserdampfdruck p' variierte zwischen 0 und 7 mm Q.²⁾ Die NO-Mengen sind angegeben in Kubikzentimetern pro Stunde auf 0° und 76 cm Q. reduziert. Die Versuchsdauer betrug in der Regel 1 Stunde, nur in Nr. 421 und 422 2 Stunden. J ist die ganze Stromstärke in Ampère, V die benutzte Potentialdifferenz einschließlich der vorgeschalteten Funkenstrecke in Volt. p der Druck im Apparat, v gibt die Geschwindigkeit des Luftstromes in Kubikzentimetern Luft vom Atmosphärendruck pro Sekunde.

$$J = 0,28 \cdot 10^{-2}, \quad V = 9900, \quad \theta = 20^{\circ}.$$

$p' = 0$				$p' = 2,35$ mm			
Nr.	p	v	NO	Nr.	p	v	NO
429	781	13,5	3,21	425	785	14,5	3,00
430	769	13,5	3,01	426	786	14	2,97
434	782	13,0	3,04				
435	782	13,5	3,11				
486	782	13,0	3,17				
$p' = 0,79$ mm				$p' = 7$ mm			
427	784	14,5	3,04	421	771	16	3,19
428	769	14	3,02	422	770	17	3,18
				423	789	15	3,18
				424	787	16	3,14

1) Anfänglich wurde die Schwefelsäure auch auf 0° gekühlt, doch erwies sich dies als überflüssig.

2) Über die Art, auf welche die Luft mit Wasserdampf beladen wurde vgl. V., § 52.

Bei $p' = 0$ wurde die Luft teils durch eine (Nr. 429, 430), teils durch zwei Schwefelsäurevorlagen (Nr. 434, 435), teils durch Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd (Nr. 436) getrocknet.

Mittel ($J = 0,28 \cdot 10^{-3}$).

p'	NO	ccm
0	3,11	Stunde
0,79	3,03	
2,35	2,99	
7	3,18	

Die Menge des oxydierten Stickstoffs ist also innerhalb 0 und 7 mm Dampfdruck unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

§ 47. Bei den folgenden Versuchen wurde die Stromstärke variiert.

$V = 9900$, $\theta = 19,5^\circ$.

Nr.	p	v	$J \cdot 10^3$	NO	ccm
438	788	20	0,4	3,74	Stunde
439	789	19	0,4	3,78	
440	784	14	0,14	1,53	

Daraus ergibt sich in Verbindung mit § 46:

$J \cdot 10^3$	NO	ccm	NO	ccm
0,14	1,53	Stunde	10900	Amp.-Stunde
0,28	3,11		11100	
0,40	3,76		9400	

Die durch die Ampèrestunde oxydierte Stickstoffmenge ist also innerhalb der angewandten Grenzen der Stromstärke mit dieser jedenfalls nur wenig veränderlich.

§ 48. Versuche mit negativer Spannungselektrode lieferten sehr wechselnde Ergebnisse, nämlich bei einer Stromstärke von $0,4 \cdot 10^{-3}$ Amp. 1,3—3,7 ccm NO.

§ 49. Um den Einfluß der Temperatur auf die Stickstoffoxydation zu ermitteln, kehrten wir zur positiven Spannungselektrode zurück und machten zunächst Versuche bei $+80^\circ$. Dazu kam der Apparat Nr. VI (II, § 17) in ein elektrisch geheiztes, durch einen Elektromotor gerührtes Petroleumbad. Bei der Temperaturerhöhung wurde entweder der Druck oder durch

geeignete Drucksteigerung die Dichte der Luft konstant erhalten. Es ergab sich bei positiver Spannungselektrode mit Büschel:

$$J = 0,14 \cdot 10^{-2}.$$

θ	V	NO	NO	
19°	9800	1,58	11300	ccm Stunde
80	8800	2,89	20600	Amp.-Stunde
80	9900	3,59	25600	Druck konstant Dichte „

Es wird also bei 80° mehr Stickstoff als bei 19° oxydiert, selbst wenn man den Druck konstant läßt.

Die Versuche bei konstantem Druck wurden bis +200° ausgedehnt. Nur in Gegenwart von Ozon werden die nitrosen Gase durch die Natronlaugevorlage vollständig absorbiert (vgl. § 50) und bei +200° ist in dem austretenden Gase kein Ozon mehr vorhanden. Deshalb wurde dem aus dem Entladungsapparat stammenden Gase mit Hilfe des Dreiweghahnes bei B (II, § 16, I, § 3) Ozon beigemengt, das wir in einer Siemensschen Ozonröhre durch ein kleines Induktorium aus 98 $\frac{1}{2}$ proz. Sauerstoff entwickelten. Wir stellen die Ergebnisse der Versuche zwischen 19° und 200° zusammen.

θ	V	NO	
19°	9800	1,58	ccm Stunde
80	8800	2,89	
160	7770	2,37	
200	5500	1,73	

Bei weiter gesteigerter Temperatur geht also die Oxydation des Stickstoffs zugleich mit der Ozonisierung zurück. Zwischen 160 und 200°, wo die Ozonisierung verschwindet, sinkt bei konstanter Stromstärke die Potentialdifferenz der Elektroden erheblich herab.

§ 50. Andrews und Tait¹⁾ geben an, daß wenn man durch Sauerstoff, welcher etwas Stickstoff enthält, einige Minuten lang einen Strom starker elektrischer Funken gehen läßt, das Gas dadurch unfähig wird, sich unter der Wirkung der stillen Entladung in Ozon zu verwandeln. Ebenso ver-

1) Th. Andrews u. P. G. Tait, Phil. Trans. (1) 150. p. 127. 1860.

hält sich nach Shenstone und Evans¹⁾ atmosphärische Luft, welche man einem Funkenstrom ausgesetzt hat. Die Beobachtungen wurden in den abgeschlossenen Räumen von Ozonometern gemacht.

Man kann in unseren Apparaten die erwähnte „ozonlose“ Entladung auch in strömender Luft herstellen, wenn man den Luftstrom ziemlich langsam macht ($v=2,5$ ccm/sec) und zuerst eine kurze Zeit lang die Funkenentladung anwendet. Dieselbe ging bei positiver Spannungselektrode, wenn in die Erdleitung ein großer Widerstand ($14 \cdot 10^6 \Omega$) aufgenommen war, spontan in die stille Büschelentladung über, wobei aber der Büschel, besonders an der Wurzel, ein anderes Aussehen hatte als bei der ozonisierenden Entladung und das Potential niedriger war als bei dieser (bei unseren Versuchen um ungefähr 2000 Volt). Das aus dem Entladungsapparat kommende Gas besaß dann keinen Ozongeruch, färbte aber Tetramethylbasepapier²⁾ stark gelb. Als es durch die NaOH-Vorlage und alsdann durch eine KJ-Vorlage geleitet ward, trat in letzterer Jodabscheidung ein, kenntlich an der Gelbfärbung, welche sich bald bis in die vierte Kammer erstreckte, während im Fall des Ozons die Jodabscheidung unter diesen Umständen nur in der vorderen Kammer sich zeigte. Hierdurch wird die Tatsache demonstriert, daß die nitrosen Gase ohne Gegenwart von Ozon in Natronlauge und auch in Jodkaliumlösung nur unvollständig absorbiert werden. Unter den Verhältnissen des folgenden Versuches wurden gleichwohl nach einer Stunde 3,76 ccm NO in der Natronlaugevorlage gefunden. Nachdem wieder wie in § 49 die Absorption durch Beimengung von Ozon vollständig gemacht war, erhielten wir unter Anwendung von vier Kugeln mit vorgeschalteter Funkenstrecke, einer Stromstärke von $0,4 \cdot 10^{-3}$ Amp., einer Geschwindigkeit von 2,5 ccm/sec und einer Potentialdifferenz von 7800 Volt in zwei Versuchen bez. 6,15 und 5,96, im Mittel 6,06 ccm NO in der Stunde. In der Stunde sind 9000 ccm Luft durch den Apparat gegangen. Setzt man also dieser Luftmenge von dem wirksamen Stick-

1) W. A. Shenstone u. W. T. Evans, Journ. chem. Soc. **73**, p. 246. 1893.

2) C. Arnold, Ber. d. chem. Ges. **39**, p. 1528. 1906.

oxyd soviel zu als 6 ccm NO entspricht, so wird die Ozonbildung verhindert.

§ 51. Im vorhergehenden (§§ 44—50) ist nur die ganze Menge des oxydierten Stickstoffs in Betracht gezogen worden. Auf die Art der Stickoxyde, welche durch die stille Entladung in atmosphärischer Luft entstehen, gedenken wir in einer nächsten Mitteilung näher einzugehen; hier sei darüber nur folgendes bemerkt. Das wirksame Stickoxyd, welches bei der ozonlosen Entladung in Luft die Ozonbildung verhindert, ist nach Andrews und Tait N_2O_4 (teilweise in NO_2 dissoziiert). Dieser Anschauung entspricht die § 50 beschriebene Wirkung des Gases auf Tetramethylbase; auch läßt es in einer 1,5 m langen Röhre das Spektrum des N_2O_4 erkennen und endlich zeigt die Jodabscheidung durch beide Gase übereinstimmendes Verhalten. In beiden Fällen tritt nämlich, wenn man das abgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfid und Stärke titriert, das Phänomen der Nachbläuung auf (II, § 30), welches nach Clement¹⁾ entsteht, indem N_2O_4 bei der Jodabscheidung zu NO reduziert und dieses durch den atmosphärischen Sauerstoff langsam zu N_2O_4 oxydiert wird.²⁾

Wenn man nun bedenkt, eine wie kleine Menge des wirksamen Stickoxyds nach § 50 die Ozonbildung aus atmosphärischer Luft zu hemmen vermag, so gewinnen die Umstände Interesse, unter welchen das Phänomen der Nachbläuung durch die Produkte der stillen Entladung aus atmosphärischer Luft hervorgebracht wird. Darüber ist folgendes beobachtet worden.

I. Trockene Luft durch Kaliumpermanganatlösung filtriert.

1. Bei tieferen Temperaturen (bis zu $+80^\circ$) zeigt sich niemals Nachbläuung, wenn nicht der ozonlose Zustand im Entladungsapparat hergestellt war.

2. Bei 160° trat nach 20', bei 200° sofort Nachbläuung ein, welche nach 20 Stunden im ersten Fall durch 0,7 ccm, im zweiten Fall durch 4,7 ccm der immer benutzten $\frac{1}{50}$ nor-

1) J. K. Clement, Ann. d. Phys. 14. p. 334. 1904.

2) Nach Clement setzt sich dieser Prozeß bis zur Erschöpfung der KJ-Lösung fort. Tatsächlich geht er vorher zu Ende, vermutlich, weil bei der Reduktion von N_2O_4 Salpetersäure abgeschieden und dadurch der Vorrat an N_2O_4 schließlich erschöpft wird.

malen Natriumthiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht wurde (Apparat VI, eine positive Kugel $J \cdot 10^3 = 0,4$ Amp.).

3. Das Gas, welches im ozonlosen Zustand den Entladungsapparat verläßt, scheidet, wie schon § 50 bemerkt, Jod aus Jodkaliumlösung aus, die Nachbläuung ist außerordentlich stark.

II. Trockene Luft, nicht durch Kaliumpermanganatlösung filtriert. In diesem Fall wird schon bei der Zimmertemperatur Nachbläuung beobachtet.

III. Feuchte Luft, durch Kaliumpermanganatlösung filtriert. Es tritt Nachbläuung auf in einem mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt wachsendem Maße, bei dem Wasserdampfdruck $p' = 0,29$ mm erschien sie nach 7', bei $p' = 2,35$ mm nach 1'; nach 15' wurde sie im ersten Fall durch 0,23 ccm, im zweiten Fall durch 1 ccm $\frac{1}{80}$ normaler Natriumthiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht (eine positive Kugel mit Büschel, $J \cdot 10^3 = 0,1$).

Zusammenfassung.

1. Nitrose Gase werden in Gegenwart von Ozon leicht durch verdünnte Natronlauge absorbiert.

2. Bei der stillen Büschelentladung aus positiver Kugel in atmosphärischer Luft wurde bei Zimmertemperatur, unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft, eine Stickstoffmenge entsprechend ungefähr 10 Liter NO durch die Ampèrestunde oxydiert.

3. Die oxydierte Stickstoffmenge wächst zuerst mit steigender Temperatur, um alsdann zugleich mit der Ozonbildung zurückzugehen.

4. Eine Quantität von N_2O_4 entsprechend 1 ccm NO in 1500 ccm verhindert die Ozonbildung durch die stille Entladung in atmosphärischer Luft.

(Eingegangen 19. Mai 1906.).

Nachschrift bei der Korrektur. P. Hautefeuille und J. Chappuis (Compt. rend. 92. p. 80. 1881) haben entdeckt, daß die stille Entladung in der Siemensschen Röhre aus trockenen Stickstoff-Sauerstoffgemischen einen neuen, durch

ein charakteristisches Absorptionsspektrum gekennzeichneten Körper bildet, welchen sie *acide pernitrique* nennen (im *Traité de chimie minérale* von Moissan als anhydride perazotique N_2O_6 bezeichnet). Wir haben gefunden, daß es zur Darstellung dieses Körpers der stillen Entladung nicht bedarf, daß er nämlich bei der Einwirkung von Ozon irgendwelcher Herkunft (z. B. auch von elektrolytischem Ozon) auf nitrose Gase (N_2O_4 und N_2O_5) entsteht. Über einige Eigenschaften dieses Körpers gedenken wir demnächst zu berichten.

11. Juni 1906.

**6. Über den Einfluß der Feuchtigkeit
und der Temperatur auf die Ozonisierung des
Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft;
von E. Warburg und G. Leithäuser.**

V.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 52. Das zu ozonisierende Gas erhielt bei der in der Überschrift zuerst genannten Untersuchung den gewünschten Wasserdampfgehalt, indem es durch ein etwas Wasser enthaltendes hin und her gebogenes Glasrohr von 92 cm Länge und 12 mm Lichtweite strömte, welches sich in einem von Hrn. Grützmacher konstruierten Kältebade befand. Dasselbe enthält Alkohol, ein durch Elektromotor betriebenes Rührwerk und eine Kühlschlange aus Messingrohr, durch welche tropfbares Kohlendioxyd ins Freie getrieben werden kann. Indem man das Ausströmen des Kohlendioxyds passend reguliert, kann man die Temperatur des Bades bis auf -40° erniedrigen und bis auf $0,1^{\circ}$ konstant halten. Nach Austritt aus dem Glasrohr hatte die Luft nach thermoelektrischer Messung die Temperatur des Bades und damit den dieser Temperatur entsprechenden Wasserdampfdruck angenommen, welcher sich alsdann aus der von Hrn. Scheel zusammengestellten Dampfdrucktabelle¹⁾ ergab. Das Zutrauen zu diesen Werten wird dadurch erhöht, daß sie sich einer theoretischen Formel vortrefflich fügen.²⁾ Ehe das Gas in den Entladungsapparat eintrat, passierte es noch ein in einem Wassermantel von der Temperatur der Umgebung gelagertes Glasrohr, in welchem es diese Temperatur annahm. Die benutzten Temperaturen des Kältebades waren -30° ; -20° ; -8° ; $+6^{\circ}$ entsprechend Wasserdampfdrucken p' von bez. 0,29; 0,79; 2,35; 7 mm Q.

§ 53. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Ausbeute an Ozon ist verschieden, je nach der Entladungsform. Es sind

1) K. Scheel, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1903. p. 287.

2) K. Scheel, l. c. 1905. p. 391.

drei Fälle zu unterscheiden 1. Spannungselektrode (III, § 40) positiv, Stromstärke groß, wobei sich ein langer positiver Büschel bildet, 2. Spannungselektrode negativ¹⁾, 3. Spannungselektrode positiv, kleine Stromstärke, wobei die Lichterscheinung sich auf eine dünne, die Elektrode überziehende Lichthaut reduziert. Es ist anzumerken, daß der Weg, auf welchem die Entladung leuchtend bleibt, länger ist bei 1. als bei 2., länger bei 2. als bei 3.

In feuchtem Gas ist die Neigung zur Funkenbildung größer als in trockenem, in feuchtem Sauerstoff so groß, daß wir bei 1. genötigt waren, anstatt der kleinen Kugel (III, § 39, 1) eine an einem dicken Platindraht gebildete Schneide anzuwenden. In Luft konnten die Versuche mit der Kugel gemacht werden, in beiden Fällen war eine kleine Funkenstrecke vorgeschaltet.

Der Fall 3. wurde in der atmosphärischen Luft an einer kleinen Kugel ohne vorgeschaltete Funkenstrecke erhalten, wobei wir, um Entladungen aus dem die Kugel tragenden Draht zu vermeiden, diesen mit einem bis nahe an die Kugel reichenden Glasrohr umgaben. In Sauerstoff gelang es nicht, diese Entladungsform herzustellen.

§ 54. Bei allen Versuchen wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes groß gemacht und dadurch die Ozonkonzentration auf sehr kleinen Werten gehalten. Stets war Kaliumpermanganat vorgeschaltet (III, § 39, 3).

§ 55. Die Ozonbestimmung bietet bei der atmosphärischen Luft die III, § 39 bezeichneten Schwierigkeiten, welche hier noch dadurch erhöht werden, daß bei Anwendung feuchter Luft Nachbläung eintritt. Doch fallen diese Schwierigkeiten da, wo es sich hauptsächlich um Relativwerte handelt, nicht so sehr ins Gewicht. Wir haben bei der atmosphärischen Luft die Versuche unter 1. (§ 53) sowohl mit, als ohne Wasservorlage gemacht und aus beiden Werten das Mittel genommen; die Versuche unter 2. und 3. dagegen nur mit der Wasser-

1) Über Art und Deutung der dabei auftretenden Lichterscheinung vgl. J. Stark, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft. 1904. p. 113; E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 298. 1900; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft. 1904. p. 210.

vorlage angestellt, wobei, da Nachbläuerung nicht eintritt, die Titrierung mit Schärfe ausgeführt werden kann.

§ 56. In den folgenden Tabellen bedeutet J die Strombelastung der Elektrode in Ampère, V die Potentialdifferenz einschließlich der eventuell vorgeschalteten Funkenstrecke, p den Druck im Apparat, p' den Wasserdampfdruck, θ die Temperatur, v die Geschwindigkeit des Gasstromes, gemessen durch die Zahl von Kubikzentimetern Gas, gemessen bei Atmosphärendruck, welche in der Sekunde den Apparat passieren, c die Konzentration des Ozons in Gramm pro Kubikmeter, \mathfrak{A} die Ausbeute in Gramm Ozon pro Ampèrestunde. Zu allen Versuchen diente der Apparat Nr. IV (II, § 16).

Sauerstoff, positive Spannungselektrode (Schneide) mit vorgeschalteter Funkenstrecke. Büschel.

$$J \cdot 10^3 = 0,08, \quad V = 10200.$$

$p' = 0.$			$p' = 2,35.$		
$p = 793, \theta = 18,5^\circ, v = 17$			$p = 782, \theta = 20^\circ, v = 16$		
Nr.	c	\mathfrak{A}	Nr.	c	\mathfrak{A}
354	0,54	389	348	—	304
356	0,49	396	349 ¹⁾	0,52	304
			350 ¹⁾	0,45	307
			355	0,42	301
$p' = 0,29.$			$p' = 7.$		
$p = 793, \theta = 19^\circ, v = 16$			$p = 778, \theta = 20^\circ, v = 13$		
353	0,49	375	344	0,49	263
357	0,56	378	346	0,46	249
			347	0,44	259
$p' = 0,79.$					
$p = 782, \theta = 18^\circ, v = 16$					
351	0,48	343			
352	—	344			

Mittelwerte:

p'	\mathfrak{A}	\mathfrak{A} ber.	100 $\mathfrak{A}/\mathfrak{A}_0$ ber.
0	393	400	100
0,29	377	365	91,3
0,79	344	344	86
2,35	304	309	77,3
7	257	256	64

1) Die Versuche Nr. 349 und 350 wurden mit Wasservorlage angestellt, welche, wie man sieht, beim Sauerstoff auf das Ergebnis ohne Einfluß ist (II, § 30).

Zum Ausgleich der Beobachtungen dient die empirische Formel

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 \cdot e^{-m\sqrt{p'}}$$

oder

$$\lg \mathfrak{A} = \lg \mathfrak{A}_0 - m \lg e \cdot \sqrt{p'},$$

welche allerdings in der Nähe des Trockenwertes ($p' = 0$) einen etwas schnelleren Abfall der Ausbeute \mathfrak{A} mit wachsendem p' liefert als die Beobachtung. Im vorliegenden Fall

$$\lg \mathfrak{A} = 2,602 - 0,0731 \sqrt{p'}.$$

Atmosphärische Luft, positive Spannungselektrode (Kugel) mit vorgeschalteter Funkenstrecke. Büschel.

A. Versuche mit Wasservorlage.

$V = 9500$ bis 9900 .

$p' = 0.$			$p' = 0,79.$		
$p = 790, \theta = 20^\circ, J \cdot 10^3 = 0,15 - 0,2$			$p = 780, \theta = 17^\circ, J \cdot 10^3 = 0,15$		
Nr.	c	\mathfrak{A}	Nr.	c	\mathfrak{A}
211	—	468	306	1,09	384
212	—	462	307	1,09	385
212a	—	459	337	0,71	384
214	—	463			
218	—	461	$p' = 2,35.$		
220	—	470	$p = 800, \theta = 17^\circ, J \cdot 10^3 = 0,14$		
249	—	464	302	0,83	318
326	1,29	466	308	0,80	318
			328	0,74	320
$p' = 0,29.$			$p' = 7.$		
$\theta = 16^\circ, J \cdot 10^3 = 0,18, r = 17$			$\theta = 19^\circ, J \cdot 10^3 = 0,11$		
304	1,23	432	319	0,51	238
305	1,32	440	320	0,43	220
			332	0,38	231

B. Versuche ohne Wasservorlage.

$p' = 0.$			$p' = 2,35.$		
$p = 780, \theta = 19^\circ, J \cdot 10^3 = 0,16$			$p = 780, \theta = 18^\circ, J \cdot 10^3 = 0,12$		
Nr.	c	\mathfrak{A}	Nr.	c	\mathfrak{A}
310	2,01	500	313	1,03	340
311	1,83	500	314	0,72	340
323	1,11	494	335	0,52	338
$p' = 0,29.$			$p' = 7.$		
$p = 780, J \cdot 10^3 = 0,18$			$p = 780, \theta = 20^\circ, J \cdot 10^3 = 0,1$		
314	1,31	452	330	0,45	260
341	1,25	449	333	0,43	249
342	1,27	457			

Mittelwerte:

p'	$\mathfrak{M}_m^1)$	$\mathfrak{M}_0^1)$	\mathfrak{M}	\mathfrak{M} ber.	100 $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}_0$ ber.
0	467	498	483	499	100
0,29	436	458	445	431	86,4
0,79	383	418	398	392	78,6
2,35	319	339	329	330	66,1
7,00	230	255	243	245	49,1

$$\lg \mathfrak{M} = 2,698 - 0,117 \sqrt{p'}.$$

Sauerstoff, negative Spannungselektroden. 2 Kugeln mit vorgeschalteter Funkenstrecke.

$$J_1 \cdot 10^8 = 0,07^2), \quad V = 10400, \quad p = 780, \quad \theta = 19^\circ.$$

Nr.	p'	c	\mathfrak{M}	100 $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}_0$
371. 373	0	1,31	454	100
372. 374	2,35	1,11	442	97,4

Sauerstoff, negative Spannungselektroden. 3 Kugeln ohne vorgeschaltete Funkenstrecke.²⁾

$$J_1 \cdot 10^8 = 0,033^2), \quad V = 6800.$$

Nr.	p'	c	\mathfrak{M}	100 $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}_0$
386. 388	0	1,64	341	100
387. 389	7	1,68	319	94,4

Atmosphärische Luft, negative Spannungselektrode.

2 Kugeln, vorgeschaltete Funkenstrecke. Wasservorlage eingeschaltet.

$$J \cdot 10^8 = 0,10, \quad J_1 \cdot 10^8 = 0,05, \quad p = 790, \quad \theta = 20^\circ, \quad V = 9900.$$

Nr.	p'	c	\mathfrak{M}	100 $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}_0$
375. 377. 381	0	0,87	277	100
380. 382	0,79	0,76	245	88,4
376. 378	2,35	0,74	232	83,8
379	7	0,63	193	69,7

Atmosphärische Luft, positive Spannungselektrode. 1 Kugel, ohne vorgeschaltete Funkenstrecke. Positive Lichthaut ohne Büschel.

$$p = 780, \quad \theta = 18^\circ, \quad V = 11800.$$

Nr.	p'	c	\mathfrak{M}	100 $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}_0$
392. 394. 397	0	0,14	30,4	100
393. 396	2,35	0,13	29,5	97
395	7	0,095	24,3	80

1) $\mathfrak{M}_m, \mathfrak{M}_0$ bedeuten bez. die mit und ohne Wasservorlage erhaltenen Werte.

2) J_1 ist die Strombelastung einer Kugel.

3) Das Licht an den Kugeln ist hier bei den veränderten Versuchsbedingungen weniger ausgebreitet als bei der vorigen Reihe; daher die verminderte Ansbeute. Ein Widerspruch gegen I, § 9, 1 liegt nicht vor.

Die außerordentlich kleine Ausbeute ist im Einklang mit früheren Erfahrungen (II, § 35) und rührt nach der im § 19, II vertretenen Anschauung daher, daß hier das Gas nur in einem äußerst kleinen Bezirk zum Leuchten gebracht wird.¹⁾

§ 57. Ein anschauliches Bild von den erhaltenen Ergebnissen liefert die Kurventafel Fig. 1, in welcher die Stromausbeute an Ozon für die verschiedenen Fälle als Funktion des Wasserdampfdruckes p' dargestellt ist, die Ausbeute für trockenes

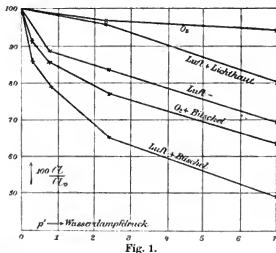


Fig. 1.

1) Aus früheren Versuchen (II, § 13, III, § 19) habe ich geschlossen, daß die Ozonbildung bei der stillen Entladung kein elektrolytischer Vorgang, sondern den photo- und kathodochemischen Wirkungen zuzurechnen ist, und daß der Ozonherd auf den leuchtenden Teil des Entladungsgebietes merklich beschränkt ist. Von dieser Anschauung geleitet, stellte alsdann Hr. Regener fest, daß die verschiedenen Wirkungen der stillen Entladung auch durch kurzwellige Strahlung entstehen (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1904. p. 1228). Aus all diesem folgt aber keineswegs, daß die chemische Wirkung der stillen Entladung allein auf Strahlung beruht, was neuerdings von mehreren Autoren als bekannte Tatsache hingestellt wird. Denn bewegte Elektronen üben in vieler Beziehung ähnliche Wirkungen — z. B. Phosphoreszenz- und Fluoreszenzwirkungen — aus, wie kurzwellige Strahlung. Ob es sich bei der stillen Entladung mehr um das eine oder das andere Agens handelt, scheint mir noch völlig unentschieden zu sein. Jedenfalls tragen nur Wellenlängen unter $0,2 \mu$ zur Ozonisierung merklich bei, da nur solche vom Sauerstoff stark absorbiert werden (H. Krenslor, Ann. d. Phys. 6. p. 419. 1901).

E. Warburg.

Gas ($p' = 0$) gleich 100 gesetzt. Ein Blick auf die Figur lehrt, daß durch den Wasserdampf die Ausbeute an Ozon bei Sauerstoff weniger als bei der atmosphärischen Luft und in beiden Fällen um so weniger herabgesetzt wird, auf eine um so kleinere Entfernung von der Elektrode hin das Gas bei der angewandten Entladungsform zum Leuchten kommt.¹⁾

§ 58. Der Einfluß der Temperatur auf die Ozonisierung wurde bei Sauerstoff und atmosphärischer Luft im Apparat VI (II, § 17) mit positiver kugelförmiger Spannungselektrode und positivem Büschel untersucht, und zwar wurde bei der erhöhten Temperatur entweder der Druck oder durch geeignete Drucksteigerung die Dichte des Gases konstant erhalten. Die Heizung geschah elektrisch im Ölbad wie IV, § 49.

Sauerstoff, positive Spannungselektrode.

Kugel mit vorgeschalteter Funkenstrecke. Büschel.

Dichte konstant.						
Nr.	p	θ	e	\mathfrak{A}	$100. \mathfrak{A}_{\theta_1} / \mathfrak{A}_{\theta_2}$	$J. 10^3$
488—489	770	18	0,49	429		0,05
490—492	932	80	0,48	455	105	0,05

Druck konstant						
488—489	770	18	0,49	429		
493	771	80	0,44	425	98	

Atmosphärische Luft.

Dichte konstant						
478	781	19	0,83	395		
477	942	80	0,70	336	85	0,10
481	781	22	1,30	444		
479—480	942	80	1,20	363	82	0,14
474—476	779	17	1,57	472		
483	934	80	1,19	360	76	0,16

Druck konstant						
482	773	20	1,76	467		
485—487	773	80	1,26	338	72	0,18

1) Die Entladungsform nach diesem Gesichtspunkt zu variieren wurden wir durch die Hypothese veranlaßt, daß die Gasionen sich auf ihrem Wege durch das feuchte Gas mit Wasserdampf beladen und dadurch die zur Ozonisierung nötige Geschwindigkeit früher als in trockenem Gase verlieren; eine Wirkung, die sich um so mehr geltend machen sollte, je größer der unter Ozonisierung zurückgelegte Weg ist. In der atmosphärischen Luft wird außerdem durch den Wasserdampf die Bildung eines Nachbläuung liefernden Stickoxyds veranlaßt (IV, § 51) und vielleicht dadurch die schädliche Wirkung des Wasserdampfes noch vergrößert.

Die Kurventafel Fig. 2, in welcher die Abszissen den Temperaturen θ , die Ordinaten den Ausbeuten \mathfrak{A} proportional sind, gibt die graphische Darstellung dieser Ergebnisse. Die Ausbeute zeigt, wenn die Dichte konstant gehalten wird, beim Sauerstoff eine kleine Zunahme durch Temperaturerhöhung

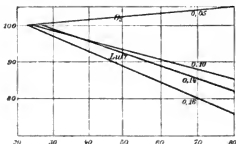


Fig. 2.

auf 80° , wie schon früher beobachtet (II, § 27), bei der Luft hingegen eine Abnahme, deren prozentischer Betrag mit wachsender Stromstärke wächst.¹⁾

Zusammenfassung. Die Ozonisierung durch die stille Entladung wird 1. durch Feuchtigkeit in Sauerstoff und Luft herabgesetzt, mehr in Luft als in Sauerstoff, um so mehr, auf eine um so größere Entfernung von der Elektrode hin das Gas zum Leuchten kommt, 2. durch Temperaturerhöhung auf 80° bei konstant gehaltener Dichte in Sauerstoff wenig verändert, in Luft nicht unerheblich vermindert.

1) Das Verhalten der atmosphärischen Luft rührt auch hier vielleicht von der mit wachsender Temperatur zunehmenden Bildung eines die Ozonisierung hindernden Stickoxyds her (IV, § 51).

(Eingegangen 19. Mai 1906.)

7. Über phasewechselnde Oberschwingungen; von B. Strasser und J. Zenneck.

1. Soll die Schwingung einer Wechsel- oder Drehstrommaschine experimentell analysiert werden, so wird zum Teil folgende Methode angewandt.¹⁾ Man läßt die Schwingung einwirken auf ein resonierendes System, einen Kondensatorkreis, in dem sich ein Strom- oder Spannungsmesser befindet und dessen Wechselzahl variierbar und bekannt ist, und variiert die Wechselzahl stetig. Zeigt sich, daß bei der Annäherung an eine Wechselzahl n der Ausschlag des Meßinstruments stark in die Höhe geht, bei der Wechselzahl n ein Maximum erreicht und bei Überschreitung desselben wieder abfällt, so wird daraus geschlossen, daß in dem Wechselstrom eine Schwingung von der Wechselzahl n vorhanden ist.²⁾

Verwendet man im resonierenden System an Stelle eines Meßinstruments, das auf den Effekt reagiert, eine Braunsche Röhre und einen rotierenden Spiegel oder eine entsprechende Anordnung, so ist man in der Lage, den zeitlichen Verlauf der Schwingung im Kondensatorkreis zu beobachten.³⁾

1) Vgl. z. B. M. J. Papin, Amer. Journ. of Science (3) 45. p. 325. 1898 und hauptsächlich 48. p. 879. 1894.

2) Daß das wegen der Dämpfung nicht genau gilt, ist für das folgende unwesentlich.

3) Am einfachsten benutzt man für Demonstrationszwecke die Schaltung von Fig. 1, in welcher P_1, P_2 zwei Pole der Maschine, C einen

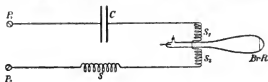


Fig. 1.

Kondensator, S eine Spule, S_1, S_2 Ablenkungsspulen an der Braunschen Röhre (*Br. R.*) bedeuten. Die Spulen dürfen kein Eisen enthalten und bei Drehstrommaschinen ist die Verbindung mit den Ankerspulen der dritten Phase möglichst zu unterbrechen.

Man erwartet das folgende. Die Eigenschwingungen des resonierenden Systems werden nur bei Stromschluß erregt und verschwinden wegen ihrer Dämpfung rasch. Wenn der Zustand stationär geworden ist, können also nur die erzwungenen Schwingungen zur Beobachtung kommen. Sobald man sich der Wechselzahl n der Grundschiwingung oder einer Oberschwingung nähert, sollte man demnach im rotierenden Spiegel eine regelmäßige sinusförmige Schwingung von konstanter Amplitude erhalten, die bei der Wechselzahl n ein Maximum erreicht.

2. Das zeigt sich auch tatsächlich bei einer Klasse von Oberschwingungen, den *normalen Oberschwingungen*, deren Abhängigkeit von der Zeit t während der ganzen Periode der Grundschiwingung durch eine Beziehung der Form

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 \sin \pi \cdot k n t$$

(n Wechselzahl der Grundschiwingung, k ganze Zahl) darstellbar ist.

Bei einer *zweiten Klasse von Oberschwingungen* bekommt man aber ein ganz anderes Bild. Ist der Kondensatorkreis



Fig. 2.

in Resonanz mit einer solchen Oberschwingung, so zeigt der rotierende Spiegel das Bild von Fig. 2¹⁾, ist er um einen be-

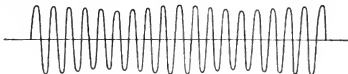


Fig. 3.

stimmten Betrag gegen die Oberschwingung verstimmt, das Bild von Fig. 3.¹⁾ Dabei kann der Maximalwert der Ampli-

1) Die Figuren sind nach dem Bild im rotierenden Spiegel gezeichnet und können deshalb keinen Anspruch auf große Genauigkeit

tude im letzteren Fall größer sein als im Fall von Fig. 2. Die Bilder, die man bei anderen Wechselzahlen des Kondensatorkreises beobachtet, lassen sich als Zwischenformen zwischen den Figg. 2 und 3 auffassen.

3. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in der Tatsache, daß bei der zweiten Klasse von Oberschwingungen je nach einer halben Periode der Grundschwingung ein Phasenwechsel um

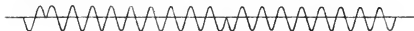


Fig. 5.

180° eintritt. Die Schwingungskurve einer solchen Oberschwingung ist also im einfachsten Falle von der Form der stark ausgezogenen Kurve von Fig. 5.

Bei Resonanz erfolgt, wenn der Zustand stationär geworden ist, der Phasenwechsel zu einer Zeit, die durch die

machen. Sie wurden erhalten mit einer Drehstrommaschine der Siemens-Schuckert-Werke (Modell MDG für 550 Volt Phasenspannung, 8,5 Amp.) und der Schaltung von Fig. 1. Die Spulen S_1 , S_2 und S_3 (Fig. 1) hatten zusammen eine Selbstinduktion von 0,81 Henry und einen Widerstand von 160 Ohm. Als Oberschwingung erster Art mit normaler Resonanz ergab sich die siebente (Grundschwingung als erste gerechnet), als Oberschwingung zweiter Art mit Phasenwechsel die achtzehnte.

Die Wechselzahl der Oberschwingungen wurde bestimmt mit der Methode, die der eine von uns (J. Zenneck, Wied. Ann. 69. p. 854. 1899) früher beschrieben hat. Man schickt die drei Phasen des Drehstroms durch drei Spulen, deren Achsen einen Winkel von 120° miteinander bilden. Im Kreuzungspunkt der Achsen befindet sich eine Braunsche Röhre, deren Achse senkrecht zur Ebene der Spulenachse ist. Es erscheint dann, wenn das Feld der Spulen genügend homogen ist, auf dem Schirm der Röhre eine Kurve, wie die von Fig. 4, die man als Kreis mit regelmäßig gelegenen Aus- und Einbuchtungen bezeichnen kann. Ist die Zahl der Aus- bez. Einbuchtungen gleich a , so ist in dem Strom eine Oberschwingung vorhanden, deren Wechselzahl $a + 1$ mal größer ist als die Wechselzahl der Grundschwingung.



Fig. 4.

Abszisse A_1 in Fig. 2 dargestellt ist. Der im Resonanzkreis vorhandenen Schwingung von der Amplitude $A_1 B_1$ wirkt von jetzt an die elektromotorische Kraft entgegen und reduziert die Amplitude des Stromes allmählich auf Null. Das ist zur Zeit C (Fig. 2) geschehen. Im weiteren Verlauf der halben Periode ist der Vorgang derselbe wie bei Stromschluß: es wird außer der erzwungenen Schwingung auch noch die Eigenschwingung erregt. Die Folge davon ist, daß die Amplitude der resultierenden Schwingung erst allmählich ansteigt und zwar bis zum Werte $A_2 B_2$ (Fig. 2). Dann tritt wieder ein Phasenwechsel der elektromotorischen Kraft ein, und der Vorgang wiederholt sich.

Ist das resonierende System etwas *verstimmt*, so werden auch hier wegen des Phasenwechsels der elektromotorischen Kraft die Eigenschwingungen immer wieder erregt. Es sind demnach im resonierenden System zwei Schwingungen vorhanden: Die Eigenschwingung von der Wechselzahl n_1 des Systems und die erzwungene von der Wechselzahl n der betreffenden Oberschwingung. Die resultierende Schwingung kann man auffassen als eine solche von der Wechselzahl n , aber mit der Eigentümlichkeit, daß ihre Phase sich allmählich ändert.¹⁾ Ist das Verhältnis von $n_1 - n$ zu n so, daß jedesmal nach einer halben Periode des Wechselstroms der Phasenwinkel um 180° zugenommen hat, so ist die Schwingung im resonierenden System jedesmal nach einer halben Periode wieder phasengleich der elektromotorischen Kraft, ohne daß in der Zwischenzeit die Phasendifferenz zwischen beiden jemals gleich 180° würde. Das erklärt²⁾ einmal, daß die Amplitude der Schwingung nie auf Null herabsinkt und dann, daß ihr Maximalwert einen höheren Betrag erreichen kann als bei Resonanz.

1) $A \sin \pi n t + A_1 \sin (\pi n_1 t - \alpha) = \Re \sin (\pi n t + \varphi)$, wo

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{A_1 \sin [\pi (n_1 - n) t - \alpha]}{A + A_1 \cos [\pi (n_1 - n) t - \alpha]}.$$

2) Es handelt sich natürlich nur um eine qualitative Erklärung. Wir gehen auf die Verhältnisse nicht näher ein, da Hr. Rogowski über die Theorie der Resonanz bei phasewechselnden Schwingungen berichten wird (vgl. die folgende Mitteilung).

4. Allgemeineres Interesse haben an diesen Erscheinungen vielleicht die folgenden Punkte.

a) Wenn man Schwingungen wie diejenige von Fig. 2 beobachtet, wird man zuerst an Schwebungen denken. Die Schwingung ist aber hier nicht als Resultante von zwei Schwingungen mit verschiedener Wechselzahl entstanden. Es ist tatsächlich nur eine *einzig*e Wechselzahl vorhanden.

b) Der maximale Wert der Strom- oder Spannungsamplitude und damit auch des Strom- oder Spannungseffekts wird nicht im Fall von Fig. 2, sondern im Fall von Fig. 3 erreicht, d. h. nicht bei Resonanz, sondern dann, wenn die Wechselzahl des resonierenden Systems erheblich verschieden ist von derjenigen der Oberschwingung. Bei Anwendung der in 1. angegebenen Resonanzmethode ist also größte Vorsicht geboten, wenn phasewechselnde Oberschwingungen vorliegen können.¹⁾

c) Aus dem symmetrischen Bau der Wechsel- und Drehstrommaschinen folgt, daß die elektromotorische Kraft der nicht merklich belasteten Maschine in der zweiten Hälfte der Periode gleiche Größe, aber entgegengesetztes Vorzeichen hat als in den entsprechenden Momenten der ersten Hälfte. Aus dieser Symmetrieeigenschaft wird allgemein²⁾ geschlossen, daß die elektromotorische Kraft von Wechsel- und Drehstrommaschinen geradzahlige Oberschwingungen nicht besitzen könne.

Definiert man die Oberschwingungen als die Glieder der Fourierschen Reihe, welche die Schwingung während einer *ganzen* Periode darstellt, so ist der Schluß durchaus korrekt. Bei Schwingungen der angegebenen Symmetrieeigenschaften verschwinden in der Fourierschen Reihe die Glieder, deren Wechselzahlen geradzahlige Vielfache derjenigen der Grundschwingung sind, in der Tat.

Gegen die Berechtigung der Fourierschen Darstellung im vorliegenden Fall läßt sich auch nichts einwenden. Es ist ohne weiteres zu übersehen, daß man die ganze Periode von

1) Vgl. die folgende Mitteilung von Hrn. Rogowski.

2) Vgl. z. B. Arnold, Wechselstromtechnik I.; Theorie der Wechselströme und Transformatoren von J. J. da Cour, p. 151. 1902; E. Orlich, Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven p. 5. Braunschweig (Vieweg) 1906.

Schwingungskurven der Art, wie z. B. die stark ausgezogene Kurve von Fig. 6 eine zeigt, durch eine Fouriersche Reihe richtig darstellen kann.

Aber in der Reihe würde dasjenige Glied fehlen, dessen Wechselzahl doppelt so groß wie diejenige der Grundschiwingung ist (gestrichelte Kurve von Fig. 6), also gerade dasjenige Glied,

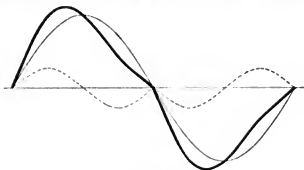


Fig. 6

das neben der Grundschiwingung einen wesentlichen Teil des ganzen Schwingungsvorgangs ausmacht. Statt dessen würden in der Reihe eine große Anzahl ungeradzahlicher Oberschwingungen auftreten, von denen jeder einzelnen kaum physikalische Bedeutung zukommt. Es ist deshalb der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß *im vorliegenden Fall die Fouriersche Zerlegung der ganzen Periode eine zwar richtige, aber sehr unübersichtliche und unpraktische Darstellung der wirklichen Verhältnisse ist.*¹⁾

Dasselbe gilt dann auch von der angegebenen Definition der Oberschwingung. Für die Darstellung des physikalischen Vorgangs empfiehlt es sich mehr, den Begriff der Oberschwingung weiter zu fassen. Es ist praktischer zu sagen, es sei eine Oberschwingung einer bestimmten Wechselzahl vorhanden, wenn ein periodischer Vorgang der betreffenden Wechselzahl vorliegt, gleichgültig, ob er über die ganze Periode der Grundschiwingung mit unveränderter Amplitude und Phase an-

1) Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei den von L. Hermann (Pflügers Archiv f. die ges. Physiologie 56. p. 467 ff. 1894) untersuchten Phasenwechseltönen.

dauert oder nicht. Bei dieser Definition würde dann folgen: *die Schwingungskurven von Wechsel- und Drehstrommaschinen können geradzahlige und ungeradzahlige Oberschwingungen haben; bei den geradzahligen Oberschwingungen muß aber mindestens nach je einer halben Periode der Grundschiwingung ein Phasenwechsel um 180° eintreten.*

Hrn. Prof. M. Wien sind wir für die freundliche Überlassung der Hilfsmittel des Institutes zu großem Dank verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, Physik. Inst. d. techn. Hochschule.

(Eingegangen 16. Mai 1906.)

**8. Theorie der Resonanz
phasewechselnder Schwingungen;
von W. Rogowski.**

In der vorhergehenden Arbeit haben die Herren B. Strasser und J. Zenneck den Nachweis der Existenz phasewechselnder Oberschwingungen in der Kurve der elektromotorischen Kraft von Drehstrom- und Wechselstrommaschinen erbracht. Sie haben die Erscheinungen beschrieben, welche sie beobachteten, wenn sie diese Schwingungen auf einen Stromkreis mit Widerstand (W), Selbstinduktion (L) und Kapazität (C) wirken ließen. Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung von Hrn. Prof. Zenneck unternommen wurde, beschäftigt sich mit der Theorie jener Erscheinungen.

Wirkt auf den Stromkreis eine der Zeit (t) nach veränderliche elektromotorische Kraft $E = f(t)$ ein, so lautet bekanntlich die Differentialgleichung für die Ladung (Q) des Kondensators

$$(1) \quad L \frac{d^2 Q}{dt^2} + W \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = f(t).$$

Die für uns in Betracht kommende Funktion $f(t)$ sei von der Art wie die in Fig. 1. gezeichnete. Ihre wesentlichsten Merk-

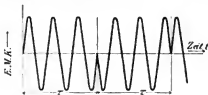


Fig. 1.

male bestehen darin, daß sie im allgemeinen sich nach einem Sinusgesetze ändert, nach gewissen Zeitintervallen τ — im folgenden einfach als Intervalle bezeichnet — indessen einen Phasensprung von 180° macht.

Um nun einen mathematischen Ausdruck für die Funktion $f(t)$ zu gewinnen, könnte man sie in eine Fouriersche

Reihe entwickeln. Dieser Weg verbietet sich aber wegen der mit ihm verbundenen Unübersichtlichkeit, wie schon die Herren Strasser und Zenneck auseinandergesetzt haben. Es soll deshalb die Funktion $f(t)$ für jedes Intervall τ besonders definiert werden und zwar in der folgenden Weise:

Für das erste Intervall ($t = 0$ bis $t = \tau$) sei

$$f(t) = E_0 \sin n t,$$

für das zweite Intervall ($t = \tau$ bis $t = 2 \tau$) sei

$$f(t) = -E_0 \sin n t,$$

für jedes folgende ungeradzahlige Intervall sei

$$f(t) = E_0 \sin n t,$$

für jedes folgende geradzahlige Intervall sei

$$f(t) = -E_0 \sin n t.$$

Die Differentialgleichungen für alle Intervalle haben die Form

$$L \frac{d^2 Q}{dt^2} + W \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = \pm E_0 \sin n t.$$

Ihre Lösung für irgend ein Intervall, z. B. das λ^{te} , ist von der Form

$$(2) \quad Q = e^{-\frac{W}{2L}t} \cdot \{A_1 \sin \gamma t + B_1 \cos \gamma t\} \pm D \sin(n t + \varphi).$$

Hier wie im ganzen folgenden gilt das obere Vorzeichen bei ungerader, das untere Vorzeichen bei gerader Zahl λ . Es bedeutet

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{W^2}{4L^2}}$$

die Zahl der Eigenschwingungen des Stromkreises in 2π Sek. und es ist

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \frac{W}{Ln - \frac{1}{Cn}}, \\ D &= -\frac{E_0}{n \sqrt{W^2 + \left(Ln - \frac{1}{Cn}\right)^2}}. \end{aligned}$$

In dem Ausdruck für Q sind für jedes neue Intervall neue Werte der Konstanten A_1 und B_1 zu wählen. Alle diese Konstanten bestimmen sich aus dem anfänglich gegebenen elektrischen Zustande und aus der in der Natur des Vorganges

begründeten Forderung, daß sich der elektrische Zustand auch in der Umgebung des Phasenwechsels stetig ändere. Es soll nur der Fall durchgerechnet werden, daß zur Zeit des Stromschlusses $t = 0$ im Kondensatorkreis weder Ladung noch Strom vorhanden, d. h. $Q = 0$ und $i = dQ/dt$ für $t = 0$ gilt.

Diese Bedingung legt zunächst die Werte der Konstanten A_1 und B_1 fest, und es lassen sich mit Hilfe der Formel (2) die Werte von Q und i zu Ende des ersten Intervalles berechnen. Die Konstanten für das zweite Intervall sind dann so zu wählen, daß zu Anfang dieses Intervalls die Werte von Q und i mit den Werten am Ende des ersten Intervalles übereinstimmen etc. Es läßt sich zeigen, daß die Konstanten gewissen Grenzwerten zustreben und daß der sich hierdurch kundgebende stationäre Zustand in höchst einfacher Weise beschrieben werden kann.

1. Stromverlauf bei Resonanz ($\gamma = n$).

Bei Resonanz wird $\varphi = \pi/2$, $D = -E_0/Wn$ und es werden die Ladung Q und der Strom i für irgend ein Intervall λ durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$(3a) \quad Q = e^{-\frac{W}{2L}t} \{A_1 \sin nt + B_1 \cos nt\} \mp \frac{E_0}{Wn} \cos nt,$$

$$(3b) \quad \begin{cases} i = -e^{-\frac{W}{2L}t} \left\{ \left(A_1 \frac{W}{2L} + B_1 n \right) \sin nt \right. \\ \left. + \left(B_1 \frac{W}{2L} - A_1 n \right) \cdot \cos nt \right\} \pm \frac{E_0}{W} \sin nt. \end{cases}$$

Die Forderung, zur Zeit $t = 0$ sei der Strom $i = 0$, hat zur Folge, daß zwischen den Konstanten A_1 und B_1 die Beziehung $B_1 (W/2L) = A_1 n$ besteht. Dann muß aber der Strom zu Ende des ersten und somit auch zu Anfang des zweiten Intervalles den Wert Null annehmen. Die Konstanten A_2 u. B_2 müssen daher durch die analoge Beziehung miteinander verknüpft sein. Bei weiterer Fortsetzung dieser Schlußfolge überzeugt man sich, daß zwischen irgendwelchen zusammengehörigen Konstanten A_k und B_k die Beziehung

$$(4) \quad \frac{B_k W}{2L} = A_k n$$

besteht.

Um der weiteren Forderung, daß zur Zeit $t = 0$ auch die Ladung $Q = 0$ sei, gerecht zu werden, berechnen wir zunächst aus der zu Anfang des λ^{ten} Intervalles gegebenen Ladung Q'_λ die am Ende desselben Intervalles vorhandene Ladung Q''_λ . Bei ungerader Zahl λ erhalten wir offenbar mit Rücksicht auf Gleichung (3a)

$$B_\lambda = \left(Q'_\lambda + \frac{E_0}{W'n} \right) e^{\frac{W}{2L} \lambda \tau}$$

und somit

$$Q''_\lambda = - \frac{E_0}{W'n} \left\{ 1 - a \left(\frac{Q'_\lambda}{\frac{E_0}{W'n}} + 1 \right) \right\},$$

wo

$$a = e^{-\frac{W}{2L} \tau}$$

gesetzt wurde. Ähnlich wird bei gerader Zahl λ

$$Q''_\lambda = \frac{E_0}{W'n} \left\{ 1 + a \left(\frac{Q'_\lambda}{\frac{E_0}{W'n}} - 1 \right) \right\}.$$

Mit Hilfe dieser Formeln können wir leicht die aneinanderfolgenden Werte der Ladungen angeben; wir finden für das erste Intervall

$$Q'_1 = 0, \quad Q''_1 = - \frac{E_0}{W'n} (1 - a);$$

für das zweite Intervall

$$Q'_2 = - \frac{E_0}{W'n} (1 - a), \quad Q''_2 = \frac{E_0}{W'n} (1 - 2a + a^2);$$

für das dritte Intervall

$$Q'_3 = \frac{E_0}{W'n} (1 - 2a + a^2), \quad Q''_3 = - \frac{E_0}{W'n} (1 - 2a + 2a^2 - a^3).$$

Mit wachsender Zeit wird daher der Wert der Ladung am Ende irgend eines Intervalles durch den Ausdruck

$$Q'' = \mp \frac{E_0}{W'n} \{ 1 - 2a + 2a^2 - 2a^3 + 2a^4 - + \dots \}$$

gegeben. a ist nun stets eine zwischen 0 und 1 gelegene Zahl. Der Wert Q'' strebt daher einem bestimmten in geschlossener Form angebbaren Grenzwert zu, nämlich

$$(5) \quad Q'' = \mp \frac{E_0}{W'n} \left(\frac{1-a}{1+a} \right).$$

Ist dieser Wert erreicht, so haben wir stationären Zustand. Es ist dann

$$B_{\lambda} = \pm \frac{2 E_0}{W n} \cdot \frac{1}{1+a} e^{\frac{W}{2L} \cdot \lambda \tau},$$

$$A_{\lambda} = \pm \frac{E_0}{L n^2} \cdot \frac{1}{1+a} e^{\frac{W}{2L} \cdot \lambda \tau}$$

und der Ausdruck für den Strom lautet

$$i = \pm \frac{E_0}{W} \cdot \sin n t \left\{ 1 - e^{-\frac{W}{2L} t} \cdot \frac{2}{1+a} \left(1 + \frac{W}{4 L^2 n^2} \right) \right\},$$

worin die Zeit t der Beschränkung $0 \leq t \leq \tau$ unterliegt. Mit jedem neuen Intervall hat aber die Zeitrechnung aufs neue anzufangen.

Bei den hohen Oberschwingungen, um die es sich im vorliegenden Fall handelt, ist in einem Stromkreis, der im wesentlichen durch Spulen aus nicht extrem dünnem Kupferdraht gebildet wird, das Verhältnis $W^2/4 L^2 n^2$ klein gegen 1 (bei der Anordnung von Strasser und Zenneck war es gleich $3,1 \cdot 10^{-4}$). Darf es gegen 1 vernachlässigt werden, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$(6) \quad i = \pm \frac{E_0}{W} \cdot \sin n t \left\{ 1 - e^{-\frac{W}{2L} t} \cdot \frac{2}{1+a} \right\}.$$

Die Stromkurve kann dem Wesentlichen nach als eine Sinuskurve mit veränderlicher Amplitude aufgefaßt werden; sie verläuft symmetrisch zur Zeitachse. Ihre Maxima und Minima liegen auf dem durch den Faktor

$$x = 1 - e^{-\frac{W}{2L} t} \cdot \frac{2}{1+a}$$

gegebenen Liniestück. Dieser sinkt innerhalb eines jeden Intervalles einmal auf Null hinunter. Zu Anfang und zu Ende eines Intervalles nimmt er numerisch gleiche, dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Werte an, und zwar liegt daselbst sein numerischer Betrag um so näher der Einheit, je weiter a an Null heranrückt und umgekehrt. Der Faktor x gibt außerdem das Verhältnis des Stromes i zu dem bei gewöhnlicher Resonanz vorhandenen Strom an. Gerade bei kleinem Werte des Widerstandes kann dieses Verhältnis ein recht kleines sein, so daß ein Anschwellen des Stromes i im Resonanzpunkt nicht einzutreten braucht. In den Fig. 2,

3 und 4 sind drei Stromkurven als Beispiele für den behandelten Fall aufgezeichnet. Fig. 2 entspricht einem mittleren Werte von a , nämlich $a = 0,368$, Fig. 3 einem großen, nämlich $a = 0,90$, Fig. 4 einem kleinen, nämlich $a = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

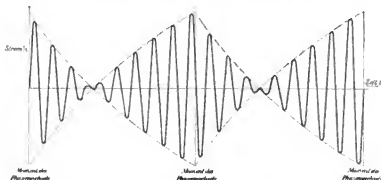


Fig. 2.

$W = 160 \, \Omega$. $L = 0,80$ Henry. $n = \gamma = 5660$; $\tau = \frac{1}{100}$ sec.
(Werte bei den Versuchen von Strasser u. Zenneck.)

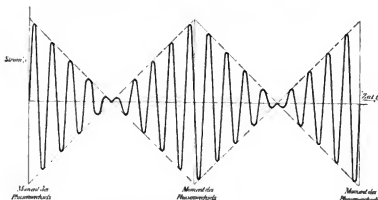


Fig. 3.

Verhältnisse wie in Fig. 2, nur $W = 16 \, \Omega$.

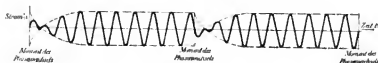


Fig. 4.

Verhältnisse wie in Fig. 2, nur $W = 1600 \, \Omega$.

2. Stromverlauf im allgemeinen Fall ($n \geq \gamma$).

Wir setzen $\gamma = n + \varepsilon$ und rechnen anstatt mit γ mit dem Winkel $\alpha = (\pi/2) - \gamma$. Es gelten dann für die Ladung Q und den Strom i des λ^{ten} Intervalles die Ausdrücke

$$(7a) \quad \left\{ \begin{aligned} Q &= e^{-\frac{W}{2L}t} \{ \sin n t (A_1 \cos \varepsilon t - B_1 \sin \varepsilon t) \\ &\quad + \cos n t (A_1 \sin \varepsilon t + B_1 \cos \varepsilon t) \pm D \cos (n t - \alpha) \}, \end{aligned} \right.$$

$$(7b) \quad \left\{ \begin{aligned} i &= -e^{-\frac{W}{2L}t} \{ \sin n t (R_1 \cos \varepsilon t - S_1 \sin \varepsilon t) \\ &\quad + \cos n t (R_1 \sin \varepsilon t + S_1 \cos \varepsilon t) \mp D n \sin (n t - \alpha) \}, \end{aligned} \right.$$

wo

$$R_1 = A_1 \frac{W}{2L} + B_1 \gamma, \quad S_1 = B_1 \frac{W}{2L} - A_1 \gamma$$

gesetzt wurde.

Wir bestimmen wieder ähnlich wie vorhin die Beziehungen, die zwischen den zu Anfang des λ^{ten} Intervalles gegebenen Werten der Ladung Q'_1 , des Stromes i'_1 und den zu Ende desselben Intervalles vorhandenen Werten dieser Größen Q''_1 und i''_1 bestehen.

Setzt man zur Abkürzung

$$Q' - D \cos \alpha = G,$$

$$-(i' - D n \sin \alpha) = F,$$

$$\frac{F}{\gamma} - \frac{W}{2L} G = H,$$

$$G \gamma - H \frac{W}{2L} = K,$$

so drücken sich bei *ungerader* Zahl λ die Konstanten A_1, B_1, R_1, S_1 nach den Gleichungen (7a) u. (7b) folgendermaßen aus:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} A_1 &= e^{\frac{W}{2L} \lambda \tau} \{ G \sin \varepsilon \lambda \tau - H \cos \varepsilon \lambda \tau \}, \\ B_1 &= e^{\frac{W}{2L} \lambda \tau} \{ H \sin \varepsilon \lambda \tau + G \cos \varepsilon \lambda \tau \}, \\ R_1 &= e^{\frac{W}{2L} \lambda \tau} \{ F \sin \varepsilon \lambda \tau + K \cos \varepsilon \lambda \tau \}, \\ S_1 &= e^{\frac{W}{2L} \lambda \tau} \{ F \cos \varepsilon \lambda \tau - K \sin \varepsilon \lambda \tau \}. \end{aligned} \right.$$

Wir erhalten somit für die gesuchten Größen die Werte

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} Q''_1 &= D \cos \alpha + a \{ G \cos \varepsilon \tau - H \sin \varepsilon \tau \}, \\ i''_1 &= D n \sin \alpha - a \{ F \cos \varepsilon \tau + K \sin \varepsilon \tau \}. \end{aligned} \right.$$

Bei gerader Zahl λ haben wir nur nötig, in den vorigen Formeln $+D$ mit $-D$ zu vertauschen. Das ergibt

$$(10) \quad \begin{cases} Q_1'' = -D \cos \alpha + a \{g \cos \varepsilon \tau - h \sin \varepsilon \tau\}, \\ i_1'' = -D n \sin \alpha - a \{f \cos \varepsilon \tau + k \sin \varepsilon \tau\}, \end{cases}$$

worin von den analogen Abkürzungen

$$g = Q' + D \cos \alpha,$$

$$f = -(i' + D n \sin \alpha),$$

$$h = \frac{f}{\gamma} - \frac{W}{2 L \gamma} g,$$

$$k = g \gamma - \frac{W}{2 L} \gamma$$

Gebrauch gemacht ist.

In den Gleichungen (9) und (10) haben wir wieder ein einfaches Schema zur Niederschrift der zeitlich aufeinanderfolgenden Werte von Q_1'' und i_1'' gewonnen. Ausgehend von der Forderung, daß zur Zeit $t=0$ die Ladung $Q=0$ und der Strom $i=0$ sein sollen, finden wir nämlich für das erste Periodenintervall

$$Q_1'' = D \cos \alpha + a M_1,$$

$$i_1'' = D n \sin \alpha + a N_1.$$

Darin sind die zur Abkürzung gebrauchten Ausdrücke $a M_1$ und $a N_1$ und ebenso später $a M_2$ und $a N_2$ Größen, die für den stationären Zustand, auf den es im folgenden ankommt, aus den Gleichungen verschwinden (vgl. p. 774).

Für das zweite Intervall folgt

$$Q_2' = Q_1'',$$

$$i_2' = i_1'',$$

$$Q_2'' = -D \cos \alpha (1 - 2 a \delta_1 + a^2 M_2),$$

$$i_2'' = -D n \sin \alpha (1 - 2 a \varepsilon_1 + a^2 N_2).$$

Darin ist

$$\delta_1 = \cos \varepsilon \tau + \frac{1}{\gamma} \left(n \operatorname{tg} \alpha + \frac{W}{2 L} \right) \sin \varepsilon \tau,$$

$$\varepsilon_1 = \cos \varepsilon \tau - \left(\frac{\gamma}{n \operatorname{tg} \alpha} + \frac{W}{2 L \gamma} \left(1 + \frac{W}{2 L n \operatorname{tg} \alpha} \right) \right) \sin \varepsilon \tau$$

gesetzt worden.

Für das dritte Intervall ergibt sich ebenso:

$$Q_3' = Q_2'',$$

$$i_3' = i_2'',$$

$$Q_3' = D \cos \alpha (1 - 2a\delta_1 + 2a^2\delta_2 + a^3M_3),$$

$$i_3' = Dn \sin \alpha (1 - 2a\varepsilon_1 + 2a^2\varepsilon_2 + a^3N_3),$$

worin

$$\delta_2 = \delta_1 \cos \varepsilon \tau + \frac{1}{\gamma} \left(n \operatorname{tg} \alpha \varepsilon_1 + \frac{W}{2L} \delta_1 \right) \sin \varepsilon \tau,$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \cos \varepsilon \tau - \left(\frac{\delta_1 \gamma}{n \operatorname{tg} \alpha} + \frac{W}{2L\gamma} \left(\varepsilon_1 + \frac{\delta_1}{n \operatorname{tg} \alpha} \frac{W}{2L} \right) \right) \sin \varepsilon \tau \text{ etc.}$$

Mit wachsender Zeit gehen die Ausdrücke für Strom und Ladung am Ende irgend eines Intervalles in die folgenden über:

$$(11) \quad \begin{cases} Q'' = \pm D \cos \alpha (1 - 2a\delta_1 + 2a^2\delta_2 - 2a^3\delta_3 + \dots) \\ \quad = \pm D \cos \alpha (1 + 2l), \\ i'' = \pm Dn \sin \alpha (1 - 2a\varepsilon_1 + 2a^2\varepsilon_2 - 2a^3\varepsilon_3 + \dots) \\ \quad = \pm Dn \sin \alpha (1 + 2m). \end{cases}$$

Zwei Werte δ_1 und ε_1 sind mit den Größen δ_{1-1} , ε_{1-1} durch die Rekursionsformeln:

$$\delta_1 = \delta_{1-1} \cdot \cos \varepsilon \tau + \frac{1}{\gamma} \left(n \operatorname{tg} \alpha \varepsilon_{1-1} + \frac{W}{2L} \delta_{1-1} \right) \sin \varepsilon \tau,$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1-1} \cdot \cos \varepsilon \tau - \left(\frac{\delta_{1-1} \gamma}{n \operatorname{tg} \alpha} + \frac{W}{2L\gamma} \left(\varepsilon_{1-1} + \frac{\delta_{1-1}}{n \operatorname{tg} \alpha} \frac{W}{2L} \right) \right) \sin \varepsilon \tau$$

verknüpft.

Die Berechnung der Grenzwerte Q'' und i'' vereinfacht sich außerordentlich, wenn $\sin \varepsilon \tau$ verschwindet. Dieser Fall tritt ein, wenn die Differenz zwischen der Zahl der in einem Intervall vorhandenen erzwungenen Schwingungen und der Zahl der in demselben Intervall vorhandenen Eigenschwingungen ein ganzes Vielfaches von $\frac{1}{2}$ beträgt.

Ist die Differenz ein gerades Vielfaches von $\frac{1}{2}$, so ist $\cos \varepsilon \tau = 1$ und

$$Q'' = \pm D \cos \alpha [1 - 2a + 2a^2 - 2a^3 \dots]$$

$$= \pm D \cos \alpha \left(\frac{1-a}{1+a} \right),$$

$$i'' = \pm Dn \sin \alpha \left(\frac{1-a}{1+a} \right).$$

Beträgt jene Differenz aber ein ungerades Vielfaches von $\frac{1}{2}$, so hat man $\cos \epsilon \tau = -1$ zu setzen und erhält somit

$$Q'' = \pm D \cos \alpha \left(\frac{1+a}{1-a} \right),$$

$$i'' = \pm D n \sin \alpha \left(\frac{1+a}{1-a} \right).$$

Man bestimmt nun zu den durch die Gleichungen (11) gegebenen Werten der Ladung und des Stromes nach den Gleichungen (8) die Konstanten $A_1 B_1 R_1 S_1$ und setzt letztere in die für den Strom gültige Formel (7b) ein. Hierdurch gewinnt man bei passender Zusammenziehung der Glieder das gesuchte Resultat

$$(12) \quad i = \mp D n \left\{ \sin(n t - \alpha) - \frac{2 \sin \alpha}{\sin \beta} \cdot (1+m) \cdot e^{-\frac{W}{2L} t} \cdot \sin(\gamma t - \beta) \right\},$$

wo der Winkel β durch die Beziehung $\operatorname{ctg} \beta = -K/F$ bestimmt ist. Die Zeit t unterliegt wieder der Beschränkung $0 \leq t \leq \tau$ und es hat wieder mit jedem neuen Intervall die Zeitrechnung aufs neue zu beginnen.

In den besonderen Fällen, wo $\sin \epsilon \tau$ verschwindet, wird

$$m = l = \pm \frac{a}{1 \pm a}.$$

Alsdann kann man mit genügender Annäherung, wenn man $W/2L\gamma$ gegen die Einheit vernachlässigt, $\alpha = \beta$ setzen, wodurch man die folgende Formel erhält:

$$(13) \quad i = \mp D n \left\{ \sin(n t - \alpha) - \frac{2}{1 \pm a} e^{-\frac{W}{2L} t} \cdot \sin(\gamma t - \alpha) \right\},$$

und zwar ist für a das positive oder negative Vorzeichen zu wählen je nachdem die Differenz zwischen der Zahl der innerhalb eines Intervalles vorhandenen erzwungenen und Eigenschwingungen ein gerades oder ungerades Vielfaches von $\frac{1}{2}$ beträgt.

Nach Gleichung (12) ist der Strom die Resultante einer ungedämpften und gedämpften Schwingung. Die erstere ist völlig mit der erzwungenen Schwingung identisch, die durch

eine nicht phasewechselnde elektromotorische Kraft derselben Amplitude und Wechselzahl erregt würde; die letztere ist die Eigenschwingung des Stromkreises. Die Stromamplitude kann daher nicht konstant sein; liegt die Größe a sehr nahe bei Null (starke Dämpfung), so kann sich die gedämpfte Schwingung nur zu Anfang eines Intervalles wirksam zeigen und es muß somit die Stromamplitude im allgemeinen konstante Größe haben, nur unmittelbar nach einem Phasenwechsel einen starken Abfall zeigen (ähnlich wie in Fig. 4). Bei sehr großen und mittleren Werte

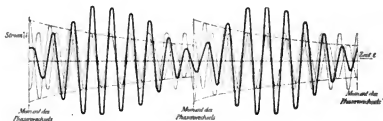


Fig. 5.

$$W = 160 \, \Omega. \quad L = 0,80 \text{ Henry.} \quad n = 5660. \quad \gamma = 5032. \quad \tau = 1/100 \text{ sec.}$$

Die Differenz der innerhalb der Zeit τ erfolgenden erzwungenen und Eigenschwingungen beträgt eine einzige ganze Schwingung. Mittlere Dämpfung.

der Größe a (sehr schwacher und mittlerer Dämpfung) erhält man *Schwebungen* und es hängt die Stärke der Schwebungen von dem gegenseitigen Verhältnis der Amplituden beider Schwingungen ab. Über dieses läßt sich am einfachsten eine Aussage machen für die Fälle, für welche Gleichung (13) gilt.

Es liege a nahe bei 1: sehr *schwache* Dämpfung.

α) Ist alsdann die Differenz zwischen der Zahl der in einem Intervall vorhandenen erzwungenen und Eigenschwingungen eine ganze Zahl, so sind die Amplituden der interferierenden Schwingungen nahezu gleich. Die Stromamplitude schwankt zwischen sehr kleinen und dem doppelten Betrag der vorher erwähnten Amplitude (Fig. 6, stark ausgezogene Kurve).

β) Beträgt aber die erwähnte Differenz ein ungerades Vielfaches von $1/2$, so überwiegt die Amplitude der gedämpften

Schwingung weit die Amplitude der ungedämpften. Praktisch haben wir dann konstante Amplitude (Fig. 8).

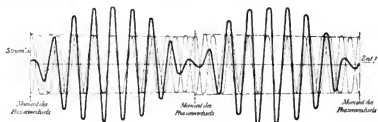


Fig. 6.

Verhältnisse wie in Fig. 5, nur $W = 16 \Omega$. Geringe Dämpfung.

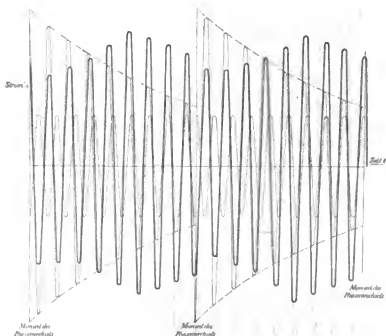


Fig. 7.

$W = 160 \Omega$. $L = 0,80$ Henry. $n = 5660$. $\gamma = 5346$. $\tau = 1/100$ sec.

Die Differenz der innerhalb der Zeit τ erfolgenden erzwungenen und Eigenschwingungen beträgt gerade eine halbe Schwingung. Mittlere Dämpfung.

Mit zunehmender Dämpfung (abnehmender Größe von α) schwächen sich für den Fall α die Schwankungen der Stromamplitude ab (Fig. 5), während sie für den Fall β zunehmen (Fig. 7), bis wir bei großer Dämpfung die schon besprochene Erscheinung erhalten.

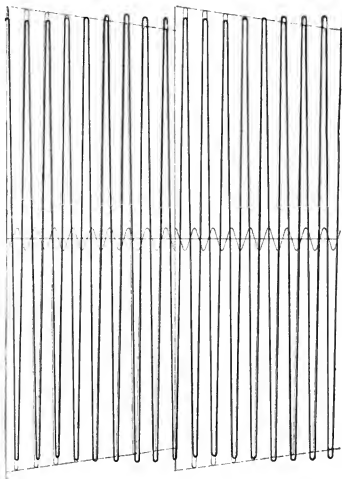


Fig. 8.

Verhältnisse wie in Fig. 7, nur ist $W = 16 \Omega$ (geringe Dämpfung) und der Ordinatenmaßstab $\frac{1}{3}$ des vorigen.

3. Resonanzkurven.

Für den Ausschlag eines auf den Effekt ansprechenden Meßinstrumentes ist der Effektivwert des Stroms d. i. in unserem Falle der über ein ganzes Intervall genommene quadratische Mittelwert des Stromes

$$J = \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i^2 dt}$$

maßgebend. Trägt man diesen Effektivwert als Ordinate, die Periodenzahl der Eigenschwingung des Stromkreises, die durch Zu- und Abschalten von Kapazität geändert werden möge, als Abszisse auf, so erhält man eine Kurve, die man als Resonanzkurve bezeichnen kann. Die für den Effektivwert J im allgemeinen Falle sich ergebenden Formeln sind äußerst unübersichtlich; sie vereinfachen sich jedoch bei der Voraussetzung, daß die Differenz der innerhalb eines Intervalles erfolgenden erzwungenen und Eigenschwingungen ein ganzes Vielfaches einer halben Schwingung beträgt und daß die Induktanz des Resonanzkreises groß ist gegen den Widerstand (vgl. p. 770). Mit dieser Beschränkung werden wir aber schon die wesentlichsten Eigenschaften der Resonanzkurve wenigstens für die unmittelbare Umgebung des Resonanzpunktes angeben können. Nun erhält man bei Benutzung der Formel (13)

$$\begin{aligned} \frac{1}{D^2 n^2} \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i^2 dt = & \frac{1}{2} + \frac{2(1 \mp a)}{\tau(1 \pm a)} \left\{ \frac{L}{W} - \frac{\frac{W}{2L(n-\gamma)}}{(n-\gamma) \left(1 + \left(\frac{W}{2L(n-\gamma)} \right)^2 \right)} \right\} \\ & + \frac{2(1 \mp a)}{\tau(1 \pm a)} \left\{ \frac{1}{n+\gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{W}{2L(n+\gamma)} \right)^2} \frac{\sin(2\alpha + \gamma)}{\cos \gamma} \right. \\ & \left. - \frac{1}{2\gamma \left(1 + \left(\frac{W}{2L\gamma} \right)^2 \right)} \frac{\sin(2\alpha + \delta)}{\cos \delta} \right\}, \end{aligned}$$

wo

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{W}{2L(n+\gamma)}, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{W}{2L\gamma}$$

gesetzt ist. Das obere Vorzeichen ist zu wählen, wenn die in Rede stehende Differenz eine ganze Zahl ist, das untere Vorzeichen, wenn sie ein ungerades Vielfaches von $\frac{1}{2}$ ist.

Der Winkel 2α liegt nun nahe bei π , wenn, wie oben vorausgesetzt wurde, die Induktanz Ln groß ist gegen den Widerstand W . Aus demselben Grunde sind δ und γ kleine Winkel, außerdem sind $1/\gamma$ und $1/n + \gamma$ auch noch im Vergleich zu $\frac{1}{2}\tau$ im allgemeinen kleine Zahlen. Man darf deshalb die mit den Faktoren

$$\frac{1}{n + \gamma} \sin(2\alpha + \gamma), \quad \frac{1}{\gamma} \sin(2\alpha + \delta)$$

behafteten Größen vernachlässigen. Das Resultat wird dann

$$J = Dn \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{2(1 \mp a)}{\tau(1 \pm a)} \left\{ \frac{L}{W} - \frac{\frac{W}{2L(n-\gamma)}}{(n-\gamma) \cdot \left(1 + \left(\frac{W}{2L(n-\gamma)}\right)^2\right)} \right\}},$$

oder wenn wir mit J' den Effektivwert des unter gleichen Verhältnissen durch nicht phasewechselnde Schwingungen hervorgerufenen Stromes bezeichnen

$$J = J' \sqrt{1 + \frac{4(1 \mp a)}{\tau(1 \pm a)} \left\{ \frac{L}{W} - \frac{\frac{W}{2L(n-\gamma)}}{(n-\gamma) \cdot \left(1 + \left(\frac{W}{2L(n-\gamma)}\right)^2\right)} \right\}}.$$

Im Falle der Resonanz $n = \gamma$ erhält man

$$J = J' \sqrt{1 - \frac{4(1-a)}{\tau(1+a)} \frac{L}{W}} = J' \sqrt{1 + \frac{2(1-a)}{(1+a) \lg a}}.$$

Der Wert des durch diese Gleichung gegebenen Stromes ist für sehr nahe bei 1 gelegene Werte von a

$$J = J' \frac{(1-a)}{3,46}.$$

Für einen sehr nahe bei Null gelegenen Wert von a verläuft die Resonanzkurve bei phasewechselnden Schwingungen überall aber nur sehr wenig unterhalb der ihr entsprechenden gewöhnlichen Resonanzkurve. Für mittlere und nahe bei 1 gelegene Werte von a verläuft sie — abgesehen von der un-

mittelbaren Umgebung des Resonanzpunktes im allgemeinen oberhalb der gewöhnlichen Resonanzkurve. An denjenigen

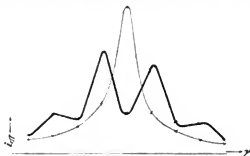


Fig. 9. $W = 160 \, \Omega$. $L = 0,80$ Henry. $n = 5660$. $\tau = \frac{1}{100}$ sec.

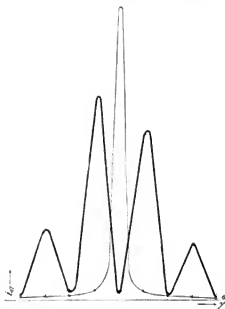


Fig. 10. Verhältnisse wie in Fig. 9, nur ist $W = 16 \, \Omega$ und der Ordinatenmaßstab $\frac{1}{6}$ des vorigen.

Stellen, an denen die Differenz zwischen der Zahl der in einem Intervall vorhandenen erzwungenen und der Zahl der Eigenschwingungen ein ungerades Vielfaches von $\frac{1}{2}$ beträgt, steigt

sie stark an; ihre höchsten Erhebungen können bei geeigneter Wahl der Konstanten W und L das Maximum der gewöhnlichen Resonanzkurven noch übertreffen. Im Resonanzpunkt jedoch sinkt sie tief unter die gewöhnliche Resonanzkurve hinab. In den Figg. 9 und 10 sind zwei Resonanzkurven für einen mittleren und großen Wert von α (mittlere und kleine Dämpfung) und zum Vergleich die entsprechenden gewöhnlichen Resonanzkurven (dünn ausgezogene Kurven) gezeichnet.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule.

(Eingegangen 16. Mai 1906.)

9. Über die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen; von Géza Zemplén.¹⁾

R. v. Eötvös²⁾ hat auf Grund zahlreicher Beobachtungen das Gesetz ausgesprochen, daß die molekulare Oberflächenenergie aller homogener Flüssigkeiten mit der Temperatur sich gleichmäßig ändert, und daß die Änderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur bei allen diesen Körpern dieselbe ist.

Wird nämlich mit μ das Molekulargewicht der Flüssigkeit, mit s ihre Dichte, mit f ihre Oberflächenspannung und mit T die absolute Temperatur bezeichnet, dann ist nach Eötvös

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dT} = \text{konst.},$$

wo

$$\mathfrak{E} = f \left(\frac{\mu}{s} \right)^{1/2}$$

die molekulare Oberflächenenergie der Flüssigkeit ist. Eine andere Form des Gesetzes ist folgende:

$$\mathfrak{E} = \gamma (T' - T),$$

wo γ eine universelle Konstante = 2,1 und die Temperatur T' nach Eötvös' Messungen der kritischen Temperatur nahe liegt.

Ramsay und Shields³⁾ haben für einige Flüssigkeiten den Wert T' näher bestimmt und fanden, daß T' bei einigen Flüssigkeiten 6—8° unterhalb, bei anderen ebensoviel oberhalb der kritischen Temperatur liegt. Die aus dem beobachteten Verschwinden des Meniskus bestimmten kritischen Daten entsprechen jedoch dem wirklichen Grenzzustande des flüssigen und gasförmigen Zustandes nicht genau, denn mehrere Grade oberhalb dieser Temperatur konnten zwischen den früher

1) Auszug der in ungarischer Sprache erschienenen Dissertation des Verfassers (Budapest 1904).

2) R. v. Eötvös, Wied. Ann. 27. p. 452. 1886.

3) W. Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 12. p. 433.

vom Dampfe und von der Flüssigkeit eingenommenen Räumen noch bedeutende Dichtigkeitsunterschiede beobachtet werden.¹⁾ Wir sind daher heute noch nicht imstande, mit Ramsay und Shields zu entscheiden, ob T' wirklich oberhalb oder unterhalb der kritischen Temperatur liegt.

In dem Folgenden werden wir daher auch folgende Form des Eötvösschen Gesetzes benutzen: *Die molekulare Oberflächenenergie homogener Flüssigkeiten ist auf gleiche Entfernungen von der kritischen Temperatur (T') dieselbe.*

Versteht man unter dem Molekulargewicht eines Gemisches den dem molekularen Mischungsverhältnis entsprechend gebildeten Mittelwert des Molekulargewichtes beider Komponenten, so gilt das Gesetz auch für das Gemisch homogener Flüssigkeiten.²⁾ Sind nämlich μ_1 und μ_2 die Molekulargewichte der Komponenten, und befinden sich in einem bestimmten Volum der Flüssigkeit k_1 des ersten und k_2 des zweiten Stoffes, so ist

$$(1) \quad \mu = \frac{k_1 \mu_1 + k_2 \mu_2}{k_1 + k_2}$$

das Molekulargewicht der Mischung.

Dies gilt natürlich nur dann, wenn beim Vorgange der Mischung keine chemische Wechselwirkung zwischen den Komponenten stattfindet. Mit derselben Einschränkung gilt das Gesetz auch für Lösungen. Es sei der erste der beiden Stoffe das Lösungsmittel, und es bedeute $c = k_2/k_1$ die molekulare Konzentration der Lösung, dann ist bei dieser Lösung

$$\mu = \frac{\mu_1 + c \mu_2}{1 + c}.$$

Eine natürliche Verallgemeinerung der ersten Formel für das Gemisch mehrerer Stoffe, deren Molekulargewichte

$$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$$

sind, von denen in einem gewissen Volum des Gemisches bez.

$$k_1, k_2, \dots, k_n$$

Moleküle vorkommen, ist folgende:

$$(2) \quad \mu = \frac{k_1 \mu_1 + k_2 \mu_2 + \dots + k_n \mu_n}{k_1 + k_2 + \dots + k_n} = \frac{M}{k_1 + k_2 + \dots + k_n},$$

wo M die ganze Masse des Gemisches bedeutet.

1) G. Teichner, Ann. d. Phys. 13. p. 595. 1904.

2) Vgl. D. Pekár, Zeitschr. f. physik. Chemie.

Das Wasser selbst bildet eine Ausnahme aus dem Eötvös'schen Gesetze, man konnte daher um so weniger erwarten, daß dieses Gesetz unmittelbar auf wässrige Lösungen angewendet werden könne. Es wäre doch sehr wünschenswert, das Verhalten des Wassers und der wässrigen Lösungen, die in der Naturwissenschaft eine so bedeutende Rolle spielen, mit den aufgestellten Gesetzen in Einklang zu bringen.

Mit der Annahme, daß im Wasser mehrere Moleküle zu Molekülkomplexen vereinigt sind, konnte Eötvös das Verhalten des Wassers auch mit seinem Gesetze in Einklang bringen. Diese Annahme wird auch durch andere neuere physikalische und chemische Untersuchungen bestätigt. — Die Zahl x der assoziierten Moleküle hat Weinstein¹⁾ für verschiedene Temperaturen berechnet. Ist nämlich die Gleichung

$$f\left(\frac{\mu}{s}\right)^{1/3} = \gamma(T' - T),$$

wo γ die Universalkonstante = 2,1, $T' = 365^\circ$ die kritische Temperatur des Wassers und f , s meßbare Größen bedeuten, für Wasser gültig, so kann man bei jeder Temperatur den Wert μ berechnen; $\mu/18$ wird gleich x gesetzt und soll der *Assoziationsgrad des Wassers* heißen.

Es wird nicht ohne Interesse sein zu untersuchen, ob und wie durch den Vorgang der Lösung der Assoziationsgrad des Wassers beeinflußt wird. Eötvös' Gesetz setzt uns in den Stand, auch diese wichtige Frage zu erläutern.

Denken wir uns die Lösung als eine Mischung, deren ein Bestandteil das Wasser, dessen Molekulargewicht (bez. Assoziationsgrad) sich mit der Temperatur dem Eötvös'schen Gesetze entsprechend ändert, der zweite aber der gelöste Stoff mit konstantem Molekulargewicht ist. Mit diesen Annahmen untersuchen wir, ob das Gesetz für solche Lösungen gültig sei. Bei Lösungen, wo molekulare Dissoziation vorkommt (bei Elektrolyten), muß man das Molekulargewicht des gelösten Stoffes mit Rücksicht auf die Dissoziation in Rechnung ziehen.

Mit Hilfe der Formel (2) ist das Gesetz Eötvös' folgendermaßen auf Elektrolyten anzuwenden. Dissoziiert der gelöste

1) B. Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper 2. p. 54. 1903.

Stoff in zwei Ionen, so können wir nach der Ionentheorie die Lösung als eine Mischung vierer Bestandteile betrachten:

1. Bestandteil: das Lösungsmittel,
2. „ : der unveränderte gelöste Stoff,
3. „ : 1. Dissoziationsprodukt (1. Ion),
4. „ : 2. „ (2. „).

Haben wir in einem bestimmten Volum der Lösung k Moleküle des Lösungsmittels, und l Moleküle des gelösten Stoffes, und sind aus den l Molekülen des gelösten Stoffes l' Moleküle in je zwei Ionen dissoziiert, so gibt unsere Formel (2) das Molekulargewicht des Elektrolyten, falls

$$\begin{aligned} n &= 4 & k_3 &= l' \\ k_1 &= k & k_4 &= l' \\ k_2 &= l - l', \end{aligned}$$

$$(3) \quad \mu = \frac{M}{k + l + l'} = \frac{M}{k} \cdot \frac{1}{1 + \frac{l}{k} \left(1 + \frac{l'}{l}\right)},$$

l/k ist die molekulare Konzentration $= c$. l'/l bedeutet den Dissoziationsgrad $= \delta$, welcher aus dem elektrischen Leitvermögen berechnet werden kann, daher

$$(4) \quad \mu = \frac{\frac{M}{k}}{1 + c(1 + \delta)} = \frac{\mu_1 + c\mu_2}{1 + c(1 + \delta)},$$

wo μ_1 das Molekulargewicht des Wassers, μ_2 dasjenige der gelösten Elektrolyten bedeutet.

Formel (4) ist eine natürliche Verallgemeinerung des Begriffes *Molekulargewicht* auf dissoziierende wässrige Lösungen, wo das Molekulargewicht des Wassers immer $\mu_1 = x \times 18$ genommen wird; in diesem Sinne sind alle Daten, in welchen das Molekulargewicht des Wassers eintritt (die Molekularkonzentration etc.), zu verändern.

Wird μ , das Molekulargewicht der Lösung, so berechnet, f und s , T experimentell bestimmt, so kann das Eötvössche Gesetz

$$\frac{d\gamma}{dT} = 2,1$$

kontrolliert werden.

Die zweite Form

$$\beta = 2,1 (T' - T)$$

ist der Kontrolle derzeit unfähig, denn wir besitzen keine zuverlässigen kritischen Daten für wässrige Lösungen.

Die Versuche.

Der wichtigste Teil der Versuche war natürlich die Bestimmung der Oberflächenspannung. Es stand mir die Wahl zwischen zwei Methoden frei. — Die eine war die Methode von Eötvös, welche in der optischen Prüfung des Flüssigkeitsmeniskus besteht, die andere ist die im Wesen W. Thomsons Methode¹⁾ der Kapillarwellen, welche in neuerer Zeit von L. Grunmach gründlich ausgearbeitet wurde.²⁾

Obwohl die Methode der Kapillarwellen meinen Zwecken sehr geeignet zu sein schien, indem hier die Oberfläche in fortwährender Bewegung ist, habe ich meine Messungen doch nach Eötvös' Methode vollzogen, weil ich so leichter eine konstante Temperatur erhalten und so die Temperaturkoeffizienten besser bestimmen konnte.

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung wässeriger Lösungen zeigte sich die größte Schwierigkeit darin, daß sich Wasser mit der Zeit auf der obersten Schicht der Lösung ansammelte und die gelöste Substanz in der Bildung der Oberfläche keinen Anteil nahm. Die Menisken der wässerigen Lösungen sind infolgedessen nicht sehr von denen des reinen Wassers verschieden, und die Bestimmung der Oberflächenspannung nach solcher gewöhnlichen Methode wird daher illusorisch. — Alle Daten, die sich auf die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen beziehen, sind mit diesem Fehler behaftet.

Grunmachs Methode war aus demselben Grunde für meine Zwecke nicht anwendbar. Obwohl hier die Oberfläche in einem Trichter gebildet wird, und sich daselbst fortwährend erneuert, indem die Flüssigkeit am Rande des Trichters fortwährend abfließt, können wir doch nicht mit Sicherheit behaupten, daß im mittleren Teile der Oberfläche, eben wo die

1) W. Thomson, Phil. Mag. 42. p. 368.

2) L. Grunmach, Ann. d. Phys. 9. p. 1261. 1902.

Messung ausgeführt wird, auch eine Erneuerung der Oberfläche stattfindet.

Darum konnte man bis jetzt keine konstanten Daten für die Oberflächenspannung wässriger Lösungen erhalten.¹⁾ Die Höhe des Meniskus ändert sich nämlich beträchtlich während der Beobachtungen, endlich nähert sie sich zu einem Grenzwerte,

der von der Meniskushöhe des Wassers nicht weit entfernt ist. Nach Erfahrungen Klupathys erhielt man noch die besten Resultate, wenn die Ablesung der Meniskushöhe gleich nach Erschütterung der Lösung stattfindet, bevor noch die oberste Schicht von Wasser überzogen wird. Dadurch wird jedoch die Genauigkeit der Messungen schädlich beeinflusst.

Einem Ratschlage des Hrn. Prof. Than folgend benutzte ich die Eötvössche Methode mit nebenstehender Einrichtung.

Ich brachte die zur Beobachtung bestimmte Lösung in die Röhre *a* von bekanntem inneren Durchmesser, und schloß sie mit einem gut eingeschliffenen Glaspfropf *d*. Wurde die äußere Röhre *b* durch Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten erwärmt, so entfernte sich die auf dem Meniskus ansammelnde Wasserschicht allmählich durch Hinüberdestillation in den

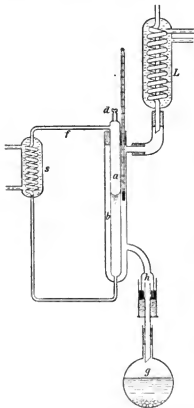


Fig. 1.

wärmt, so entfernte sich die auf dem Meniskus ansammelnde Wasserschicht allmählich durch Hinüberdestillation in den

¹⁾ E. Klupathy, Math. und Naturwissenschaftl. Ber. aus Ungarn. 5, 1886—87.

Kühler s , von wo das niedergeschlagene Wasser in die Röhre a zurückdiffundiert. Es gelang mir so den Meniskus von der störend wirkenden Wasserschicht zu befreien, und die dadurch hervorgebrachte Konzentrationsänderung konnte nicht wahrgenommen werden. Wahrscheinlich bekam ich nach dieser Methode einen von der Geschwindigkeit der Destillation abhängenden Wert, dies konnte jedoch auf Grund der bisherigen Messungen nicht entschieden werden. Es gelang mir aber einen so konstanten Wert der Oberflächenspannung zu erhalten, daß mehrere Tage lang die gemessenen Meniskushöhen nur solche Abweichungen voneinander zeigten, die innerhalb der Ablesungsfehler lagen.

Dies ist aus folgender Tabelle ersichtlich, welche die Meniskushöhen derselben Lösung geben, die ich drei Tage lang in meinem Apparat beobachtete.

Tabelle 1.

Tag	Zeit	z	T	Tag	Zeit	z	T
12. Jan. 1904	Vorm. 9 ^h 45 ^m	2,922	59,7°	13. Jan. 1904	Vorm. 9 ^h 30 ^m	2,923	59,9°
	" 10 10	2,923	59,7		" 10 0	2,924	59,9
	" 10 30	2,923	59,7		" 10 40	2,922	59,9
	" 11 0	2,923	59,7		" 11 30	2,925	60,0
	" 11 40	2,922	59,7		Nachm. 12 10	2,923	60,0
	Nachm. 12 10	2,925	59,7		" 12 50	2,924	60,0
	" 12 45	2,920	59,7		" 2 20	2,923	60,0
	" 2 30	2,925	59,8		" 8 30	2,922	60,0
	" 3 30	2,925	59,8		" 4 50	2,923	60,1
	" 3 50	2,922	59,8		" 5 30	2,920	60,1
	" 4 30	2,923	59,8		" 6 0	2,923	60,1
	" 5 10	2,923	59,8		" 6 30	2,923	60,1
	" 5 50	2,922	59,8		" 7 0	2,925	60,1
	" 6 30	2,921	59,8		Vorm. 8 40	2,925	60,2
	" 7 0	2,921	59,8		" 9 30	2,925	60,2
	" 8 50	2,923	59,9		" 10 45	2,924	60,2
14. Jan. 1904					" 11 20	2,923	60,2

Die Abmessung der Länge z in Millimetern geschah folgendermaßen. Es wurden vor und hinter der Röhre a in fixer Entfernung zwei horizontale Spalten aufgestellt, aus welchen

zwei Strahlenbüschel auf den Meniskus fielen und davon parallel reflektiert wurden. — Wenn das Fernrohr eines Kathetometers auf den Meniskus eingestellt wurde, erschienen in dessen Gesichtsfelde die Bilder der Spalten in Form zweier scharfer horizontaler Streifen. — Die Entfernung derselben ist z ; dieselbe wurde mit der Mikrometerschraube des Kathetometers abgemessen.

Aus den so erhaltenen Daten z kann man nach Kenntnis der Dichte und der Dampfdichte der Lösung ihre Oberflächenspannung nach folgender Formel berechnen:

$$(5) \quad g \cdot \frac{a^3}{2} (s - \sigma) = f,$$

wo g die Beschleunigung der Schwerkraft, a^3 die Kapillarkonstante der Flüssigkeit bedeutet. Nach theoretischen Ergebnissen kann nämlich a als Funktion von α , ϱ_1 , ϱ_2 und r dargestellt werden, wo ϱ_1 , ϱ_2 die Einfallswinkel der horizontalen Strahlenbüschel, und r der Radius der zylindrisch gedachten Röhre bedeutet. Bei meiner Versuchsanordnung war ϱ_1 , ϱ_2 konstant, so daß a nur von z und r abhängig blieb.

Die theoretischen Formeln sind einerseits sehr kompliziert, anderseits können sie nur bei z und r gewisser Größe Anwendung finden; meine Glasröhren waren übrigens keine genauen Kreiszyylinder, darum habe ich anstatt die rechnerischen Formeln ein Eichungsverfahren benutzt. Diese Methode wurde schon mit gutem Erfolge von Pekár¹⁾ verfolgt, als er die Oberflächenspannung organischer Lösungen bestimmte.

Nach der Theorie läßt sich a/r als Funktion von z/r ausdrücken, und die Form der Funktion bleibt bei jeder Flüssigkeit dieselbe. — Es war mir also sehr leicht, einen tabellarischen Zusammenhang zusammenzustellen, wenn ich als Eichflüssigkeit eine Flüssigkeit mit gut bekannter Kapillarkonstante nahm. Zu diesem Zwecke maß ich in 12 verschieden breiten, sorgfältig gereinigten, mit Wasser gefüllten und zugeschmolzenen Röhren die Höhen z , und stellte mir folgende Tabelle zusammen.

1) l. c.

Tabelle 2.

r	z	a	T	$\frac{z}{r}$	$\frac{a}{r}$
13,4	3,768	3,8962	18,0°	0,2812	0,2908
10,14	3,525	3,8962	18,0	0,3477	0,3546
8,59	3,279	3,8962	18,0	0,3701	0,4586
7,691	3,207	3,7751	34,9	0,4169	0,4909
7,539	3,146	3,7751	34,9	0,4173	0,5007
6,899	3,032	3,7751	34,9	0,4395	0,5472
6,781	3,028	3,7751	34,9	0,4465	0,5569
6,759	3,022	3,7751	34,9	0,4471	0,5585
6,735	3,026	3,7751	34,9	0,4494	0,5605
6,419	2,978	3,7751	34,9	0,4639	0,5881
6,190	2,885	3,7751	34,9	0,4661	0,6099
5,827	2,795	3,7751	34,9	0,4796	0,6478

Die oben gegebenen Daten sind Mittelwerte von je neun Messungen. Die Werte a berechnete ich nach der Eötvös-schen Formel¹⁾

$$a^2 = 15,233 - 0,02742 T - 0,000013 T^2.$$

Ich wählte die Radien der Röhren so, daß die z/r der von mir zu untersuchenden Flüssigkeiten voraussichtlich zwischen den kleinsten und größten auf Wasser bezogenen z/r fallen sollen. Die Intervalle waren klein genug dazu, daß ich zur Berechnung der a der Lösungen die lineare Interpolation anwenden konnte.

Die Dichten der Lösungen wurden piknometrisch bestimmt immer bei derselben Temperatur, bei welcher die Abmessung der Höhe z geschah. Als Dampfdichten der Lösungen nahm ich die des Wassers aus den „Physikalischen chemischen Tabellen“ von Landolt und Börnstein. Die Berücksichtigung der Dampfdruckerniedrigung war unnötig, denn die von derselben herrührenden Änderungen fielen innerhalb der Versuchsfehler.

Bezüglich der Versuche sei folgendes erwähnt.

1. Einstellung der Spalte (Fig. 2). Die horizontale Entfernung der Spalte von dem Apparat war bei allen Versuchen

1) l. c.

Tabelle 3.

Name der Lösung	Konzentration in % Gew.	δ	$T_{\text{korr.}}$	$s - \sigma$	μ' (H ₂ O)	c	μ'	μ	z	α^2	f	δ'	δ
0,005 x AgNO ₃	0,074	0,991	35,2°	0,9975	28,346	0,00015	28,367	28,363	3,0295	14,8302	72,5606	675,90	675,87
			61,4	0,9850	27,960	0,00015	28,037	28,031	2,9711	13,9278	67,2907	627,36	627,15
			94,3	0,9648	25,208	0,00013	25,237	25,223	2,9215	13,2928	62,9890	554,62	554,33
0,01 x AgNO ₃	0,148	0,987	34,6	0,9984	28,366	0,00029	28,407	28,398	3,0274	14,7614	72,9521	679,91	679,77
			61,3	0,9854	27,966	0,00028	28,099	28,092	2,9663	13,8590	66,9856	625,98	625,11
			95,3	0,9668	25,078	0,00026	25,116	25,111	2,9156	13,2612	63,4946	556,91	555,39
0,1 x AgNO ₃	1,484	0,941	34,6	1,0118	28,369	0,0029	28,788	28,701	3,0169	14,0925	69,9855	653,33	650,47
			60,7	0,9962	28,002	0,0028	28,401	28,325	2,9373	13,7330	67,1053	626,22	625,08
			94,0	0,9777	25,224	0,0026	25,599	25,564	2,9066	13,0957	62,8350	554,02	553,51
1 x AgNO ₃	14,84	0,587	34,6	1,1354	28,371	0,0292	32,379	31,835	2,9829	14,0467	78,2289	730,19	741,97
			61,7	1,1310	28,022	0,0288	31,997	31,479	2,9290	13,3123	73,8497	685,69	677,22
			91,9	1,0957	25,430	0,0262	29,121	28,679	2,8724	12,7899	68,6030	610,97	604,73
2 x AgNO ₃	27,92	0,488	34,6	1,2678	28,371	0,0605	36,451	35,474	2,9579	13,6990	85,1439	801,20	784,77
			60,4	1,2501	27,928	0,0596	36,004	34,969	2,9048	13,0791	80,1968	723,53	739,01
			91,3	1,2355	25,470	0,0543	33,009	32,116	2,8433	12,0104	72,8197	651,25	673,43
7 x AgNO ₃	61,56	0,261	34,8	1,9247	28,384	0,2673	58,254	55,213	2,5772	9,5483	90,5208	879,14	848,27
			61,4	1,9157	27,960	0,2641	57,635	54,651	2,5040	9,1718	86,1528	823,65	804,60
			91,0	1,8828	25,492	0,2401	51,858	49,348	2,4618	8,9742	82,8904	765,96	731,42

0,005 × CO(NH ₂) ₂	0,033	{	85,0°	0,99637	28,860	0,00018	28,864	3,0340	14,9583	73,1267	684,98
			61,0	0,9844	27,999	0,00014	28,003	2,9740	13,9697	67,4545	628,55
			93,0	0,9645	25,812	0,00013	25,816	2,9256	13,3283	63,0549	556,90
0,01 × CO(NH ₂) ₂	0,059	{	84,9	0,99682	28,367	0,00028	28,869	3,0380	15,0600	73,6329	686,30
			61,3	0,9849	27,966	0,00029	27,975	2,9768	14,0084	67,6782	630,02
			93,1	0,9659	25,312	0,00025	25,321	2,9273	13,3393	63,1974	557,72
0,1 × CO(NH ₂) ₂	0,59	{	85,0	0,9981	28,360	0,0028	28,448	3,0454	15,1266	74,0547	691,00
			61,1	0,9857	27,988	0,0029	28,079	2,9844	14,1173	68,2540	636,51
			93,1	0,9682	25,312	0,0025	25,378	2,9365	13,4337	64,7974	571,77
1 × CO(NH ₂) ₂	5,91	{	85,0	1,0114	28,360	0,0298	29,278	3,0524	15,1585	75,1995	708,61
			61,8	1,0006	27,917	0,0293	28,833	2,9919	14,2140	69,7628	655,70
			93,1	0,9801	25,812	0,0265	26,305	2,9395	13,4682	66,3166	584,46
2 × CO(NH ₂) ₂	11,59	{	85,1	1,03716	28,353	0,0627	30,220	3,0668	15,3163	77,9208	737,83
			61,8	1,01311	27,917	0,0612	29,767	3,0076	14,4514	71,8181	683,80
			93,1	1,0021	25,312	0,0554	27,133	2,9631	13,8146	67,9029	612,28
4 × CO(NH ₂) ₂	22,46	{	84,9	1,06683	28,367	0,1372	32,183	3,0820	15,5517	81,3759	788,81
			61,5	1,03582	27,949	0,1349	31,758	3,0228	14,6712	74,4422	728,36
			93,1	1,0204	25,312	0,1222	29,089	2,9725	13,9480	69,8109	651,47
1 × NaCl	5,601 0,68	{	85,5	1,0317	28,324	0,0288	29,159	2,8825	15,1653	76,6426	711,02
			56,9	1,0264	27,561	0,0282	28,424	27,999	8,0063	14,4629	72,7843
			60,5	1,0264	28,014	0,0285	28,871	28,319	2,9840	14,1075	70,9959
			66,6	1,0244	27,996	0,0284	28,750	28,106	2,9679	13,8882	69,7412
			78,5	1,0207	26,601	0,0274	27,452	26,964	2,9555	13,6161	68,1687
			93,1	1,0187	25,147	0,0256	26,141	25,704	2,9373	13,3956	66,9341
											581,99
											575,40

dieselbe, die des I. Spaltes $e = 18$ cm, die des II. Spaltes $f = 120$ cm. Damit die parallelen Strahlenbündel immer unter demselben Winkel auf den Meniskus einfallen sollen, mußte der Brechungsexponent der Lösung berücksichtigt werden. Wurde die Spalte um mehrere Millimeter in vertikaler Richtung verschoben, blieb die Lage der Streifenbilder im

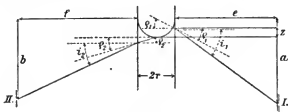


Fig. 2.

Kathetometerfernrohre doch soweit unverändert, daß die Einstellung der Spalte höchstens mit der Genauigkeit eines Millimeters geschehen mußte. Es genügte daher eine ganz angenäherte Kenntnis des Brechungsexponenten.

2. Um eine konstante Temperatur zu erhalten, ließ ich Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten in die *b*-Röhre eintreten, die dann, in dem Spiralkühler *L* niedergeschlagen, wieder im Gefäß *g* zurückkehrten; letzteres war durch einen Quecksilberverschluß mit der Glocke *h* in Verbindung.

3. Die Messung der Temperatur geschah mit einem in Graden eingeteilten Quecksilberthermometer, dessen Gefäß in der nächsten Nähe des Meniskus in *b* lag. Bei höheren Temperaturen hatte ich die Ablesungen wegen des herausragenden Fadens zu korrigieren.

Ich füllte meinen Apparat mit jeder Lösung dreimal, und bei jeder Füllung machte ich durch 3—4 Stunden 20 bis 30 Ablesungen. Bei den folgenden Berechnungen wurden die Mittelwerte all dieser *z* und *T* benutzt; es sei bemerkt, daß die Werte von *z*, die sich auf dieselbe Lösung bei derselben Temperatur beziehen, im Durchschnitt mit dem Maximalfehler $\frac{1}{50}$ Proz. von ihrem Mittelwerte abweichen.

Ich werde die ausführlichen Werte *z* nicht mitteilen, sondern gleich die daraus berechneten Kapillardaten.

Die folgenden Tabellen geben die berechneten molekularen Oberflächenspannungen. Bei dissoziierenden Lösungen habe ich γ auf zweierlei Art berechnet. Bei einer Art der Berechnung habe ich die Dissoziation nicht berücksichtigt, und nahm als Molekulargewicht der Lösung einfach

$$\mu' = \frac{\mu_1 + c \mu_2}{1 + c}.$$

Bei der anderen Art der Berechnung habe ich auch die Dissoziation berücksichtigt und benützte die Formel:

$$\mu = \frac{\mu_1 + c \mu_2}{1 + c(1 + \delta)}.$$

Die molekularen Oberflächenspannungen bezeichnete ich im ersten Falle mit γ' , im zweiten mit γ .

In folgender Tabelle ist

$$\gamma_{ik} = \frac{\gamma_i - \gamma_k}{T_i - T_k}$$

und

$$\gamma'_{ik} = \frac{\gamma'_i - \gamma'_k}{T'_i - T'_k}.$$

Tabelle 4.

Name der Lösung	γ'_{25}	γ'_{15}	γ_{25}	γ_{15}	γ'	γ
0,005 \times AgNO ₃	2,22	2,22	2,21	2,20	2,22	2,20
0,01 \times AgNO ₃	2,02	2,02	2,05	2,05	2,02	2,05
0,1 \times AgNO ₃	2,19		2,14		2,19	2,14
1 \times AgNO ₃	2,49	2,51	2,30	2,31	2,50	2,30
2 \times AgNO ₃	2,07	1,93	2,21	1,97	2,00	2,02
7 \times AgNO ₃	2,00	2,13	2,43	2,02	2,09	2,12

Tabelle 5.

Name der Lösung	γ_{15}	γ_{10}	γ
0,005 \times CO(NH ₂) ₂	2,17	2,16	2,16
0,01 \times CO(NH ₂) ₂	2,13	2,20	2,18
0,1 \times CO(NH ₂) ₂	2,09	2,05	2,07
1 \times CO(NH ₂) ₂	2,01	2,10	2,08
2 \times CO(NH ₂) ₂	2,06	2,16	2,13
4 \times CO(NH ₂) ₂	2,27	2,34	2,31

Tabelle 6.

Name der Lösung	γ_{11}	γ_{12}	γ_{14}	γ_{15}	γ_{16}	γ'_{12}	γ'_{13}	γ'_{14}	γ'_{15}	γ'_{16}	γ'	γ
1 \times NaCl	2,11	2,15	2,14	2,26	2,19	2,08	2,17	2,15	2,31	2,26	2,13	2,11

Als Resultate der bisherigen Versuche muß zuerst erwähnt werden, daß es mir gelungen ist, einen konstanten Wert für die Oberflächenspannung wässriger Lösungen zu erhalten.

Zur Kontrolle der vorausgeschickten theoretischen Überlegungen stehen mir folgende Daten zur Verfügung: Die Temperaturkoeffizienten von sechs wässrigen Lösungen von AgNO_3 und Ureum, bestimmt aus je drei verschiedenen Temperaturen, alsdann der Temperaturkoeffizient der normalen wässrigen Lösung von Kochsalz, bestimmt aus fünf verschiedenen Temperaturen. Aus diesen Daten geht einerseits klar hervor, daß das Eötvössche Gesetz in der früher besprochenen Form auf wässrige Lösungen mit derselben Genauigkeit anwendbar ist, als auf homogene Flüssigkeiten. — Andererseits sieht man, daß bei Elektrolyten die mit Berücksichtigung der Dissoziation berechneten Temperaturkoeffizienten eine bessere Übereinstimmung sowohl untereinander als mit dem universellen 2,1 zeigen, als die, bei deren Berechnung die Dissoziation nicht in Betracht gezogen wurde.

So schwanken z. B. AgNO_3 die Temperaturkoeffizienten, wenn man die Dissoziation berücksichtigt, zwischen 2,02 und 2,30, und, wenn man dieselbe nicht in Betracht zieht, zwischen 2,00 bis 2,50. — Bei NaCl ist $\gamma' = 2,13$ (max. Fehler 0,18) und $\gamma = 2,11$ (max. Fehler 0,15). — Wenn wir berücksichtigen, daß bei konzentrierten Lösungen, wo der Einfluß des gelösten Stoffs auf die Oberflächenspannung der größte ist, die Dissoziation gering ist, und nur bei verdünnten Lösungen die Dissoziation größer wird, so können wir schon damit sehr zufrieden sein, daß wir überhaupt eine bessere Übereinstimmung unter den Temperaturkoeffizienten bei Berücksichtigung der Dissoziation sehen.

Aus den bisherigen Beobachtungen konnte daher auf Grund des Eötvösschen Gesetzes eine Änderung der molekularen

Assoziationsgrade des Wassers bei dem Vorgange der Lösung nicht konstatiert werden.

Diese Arbeit wurde im ersten chemischen Institut der Budapester Universität ausgeführt. — Dem Direktor desselben, Hrn. Prof. K. v. Than, spreche ich für seine stete gütige Unterstützung meinen innigsten Dank aus. — Ebenso gilt mein Dank auch Hrn. Privatdozent G. Buchböck, der mit seinen wertvollen Ratschlägen mich bei mancher Gelegenheit unterstützte.

(Eingegangen 6. Juni 1906.)

**10. Über die Bestimmung
einer Kapillarkonstante durch Abtropfen;
von Friedrich Kohlrausch.**

Das Abtropfen von einer benetzten horizontalen Kreisfläche ist bis zu abschließenden Resultaten in zwei interessanten Arbeiten verfolgt worden, in einer experimentellen aus dem Jahre 1899 von Lord Rayleigh¹⁾ und in der theoretischen Entwicklung aus den letzten Heften der Annalen von Hrn. Lohnstein²⁾, welchem aber die erstere, unter dem allgemeinen Titel *Investigations in Capillarity* erschienene Abhandlung nicht bekannt ist. Da diese nun andererseits zu Ergebnissen von derselben Form geführt hatte, wie die Lohnsteinsche Arbeit, und da sie ausgezeichnetes Material liefert, um die Berechnungen der letzteren zu prüfen, so bietet es großes Interesse, die beiderseitigen Resultate zu vergleichen.

Man darf nach dieser Vergleichung sicher annehmen, daß durch die genannten Untersuchungen die vor 38 Jahren von Quincke gebrauchte, seitdem besonders von J. Traube behandelte einfache und vielseitig anwendbare Bestimmungsmethode einer Kapillarkonstante durch Abtropfen zu einer direkten Meßmethode gehoben wird, die vor anderen Methoden manche Vorzüge zu haben scheint. Die bleibende Unsicherheit in der Berechnung wird häufig kleiner sein als die experimentellen Fehlerquellen, die sich von einer Messung der Oberflächenspannung schon deswegen nicht trennen lassen, weil diese Größe an sich in den meisten Fällen den bekannten, ungreifbaren Schwankungen unterliegt.

Beide Verfasser bemerken mit Recht, daß eine einfache Überlegung genügt um einzusehen, daß das Tropfengewicht nicht als Produkt der Oberflächenspannung und des Umfanges

1) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* (5) 48. p. 321—326. 1899.

2) Th. Lohnstein, *Ann. d. Phys.* 20. p. 237—268 und p. 606 bis 618 1906.

berechnet werden darf. Die Durchmesser, welche man dem Abtropfrohre geben müßte, wenn dies genähert richtig sein soll, sind viel kleiner, als für die Messung zulässig wäre.

Wenn Hr. Lohnstein in seiner diesbezüglichen Kritik das „Lehrbuch der praktischen Physik“ mit an erster Stelle anführt, so hat er aber wohl übersehen, daß hier das Verfahren mit deutlicher Ablehnung einer Verantwortlichkeit behandelt wird; er hätte sonst wohl aufmerksam darauf gemacht, daß es, in den wenigen, dem Verfahren zugewendeten Zeilen kleiner Druckschrift, daselbst (10. Aufl. 1905. p. 240) z. B. heißt, daß „der Tropfen, den eine Fläche tragen kann, *höchstens* $2r\pi\alpha$ wiegt“; ferner daß man aus dem Gewicht m des Tropfens $\alpha = m/2r\pi$ „schätzen“ kanu; endlich lautet das dem Verfahren mitgegebene Schlußzeugnis: „es unterliegt natürlich mehreren Fehlerquellen“. Hr. Quincke¹⁾ hatte seinerzeit selbst geäußert, daß man durch Abtropfen nur zu einem genäherten Werte der Kapillarkonstante gelangen könne und hatte diese Methode nur da empfohlen, wo eine bessere fehlt. Dies wird der vielleicht entschuldbare Grund gewesen sein, aus dem ich der Methode keine weitere Aufmerksamkeit zugewendet und mich im Lehrbuch auf das Zitieren von Literatur beschränkt hatte.²⁾

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 627. 1868.

2) Es kommt, besonders in neuerer Zeit, nicht selten vor, daß dem „Lehrbuch der praktischen Physik“ an solchen Stellen eine Autorität untergeschoben wird, wo es diese nicht beanspruchen kann. Das Material physikalischer Meßmethoden ist in den letzten Jahrzehnten zu einer, an sich erfreulichen, aber für den Sammler nicht mehr mit voller Kritik zu bewältigenden Fülle angeschwollen. Die Verantwortlichkeit muß deswegen vielfach bei der an Ort und Stelle zitierten Literatur verbleiben. Dies wird nicht immer beachtet und man macht wohl das Buch, zuweilen mit einem durchscheinenden Vorwurf, verantwortlich für Unvollkommenheiten, die in den Annahmen der Abhandlungen liegen, auf die das Buch sich stützen muß — Unvollkommenheiten, welche die schrittweise Entwicklung des Wissens und Könnens unvermeidlich begleiten, die aber, besonders in Inauguralabhandlungen, welche das Verdienst einer Weiterentwicklung haben, nicht selten mit Unrecht stärker betont werden als die Fortschritte, die dem Vorgänger zu verdanken waren.

Besonders dann kann die Sachlage in einem unrichtigen Lichte erscheinen, wenn man einzelne Sätze aus dem Buche anführt, ohne Einschränkungen oder Bedenken zu beachten, die über den Gegenstand, vielleicht an anderer Stelle, geäußert werden (wobei das Buch jedoch

Hr. Lohnstein geht in dem für uns in Betracht kommenden Teile seiner Entwicklungen so vor, daß zunächst das Gewicht *hängender* Maximaltropfen abgeleitet wird auf Grund der Gesetze der Oberflächenspannung, wobei die Differentialgleichung für eine Anzahl von Fällen durch ein Näherungsverfahren mittels der Taylorschen Reihe gelöst wird. Die Resultate werden tabellarisch in einem Faktor niedergelegt, mit welchem $2\pi r\alpha$ multipliziert das obige Gewicht gibt, und zwar stellt sich dieser Faktor als eine Funktion von r/a dar, wobei a^3 die *Steighöhenkonstante* ist, die mit der *Oberflächenspannung* α durch die bekannte Beziehung $a = \sqrt[3]{2\alpha/\sigma}$ zusammenhängt (σ = spez. Gewicht der Flüssigkeit). Man hat selbstverständlich anzunehmen, daß der Verfasser sich davon überzeugt hat, daß durch jenes, natürlich mühsame Rechenverfahren hinreichend exakte Ergebnisse gewonnen worden sind¹⁾; dann ist dieser erste Teil der Rechnung ebenso einwandfrei, wie die Gesetze der Oberflächenspannung selbst, welche bis hierher die einzige Grundlage der Resultate bilden.

Für den zweiten Teil der Rechnung genügen diese Gesetze aber nicht. Um den *abfallenden* Tropfen zu erhalten, wird noch das Gewicht des hängenbleibenden *Restes* verlangt und hier nimmt der Verfasser zur Theorie eine *empirische* Grundlage hinzu, nämlich, daß der hängenbleibende Tropfen mit der Haftfläche den gleichen Randwinkel bildet, wie der Gesamttropfen vor dem Abreißen (l. c. p. 255). Auf dieser Annahme wird der Tropfenrest berechnet. Er stellt sich in derselben Form dar wie der Gesamttropfen, so daß auch das Gewicht G des fallenden Tropfens dadurch erhalten wird, daß

dem Autor einer Methode gegenüber vorsichtig verfahren muß, denn dieser besitzt ja das Übergewicht der eigenen Erfahrung).

Ich bin stets dankbar, auf Mängel oder Versehen im Lehrbuch aufmerksam gemacht zu werden, und ein Buch muß es sich ja zur Ehre rechnen, wenn ein Fehler ihm möglichst stark verübelt wird; allein wünschenswert ist doch auch, daß der Verfasser nur für das zur Verantwortlichkeit gezogen werde, wofür ihn eine Schuld trifft.

1) Mir unerwartet ist dabei das Resultat, daß jener Faktor unter Umständen (l. c. Tab. 2, p. 258 und Tabelle p. 607 unter $V_m(r/a)$) die Eins überschreitet, so daß der Umfang $2\pi r$ in diesen Fällen ein größeres Gewicht als $2\pi r\alpha$ trägt.

man $2\pi r\alpha$ mit einer Funktion von r/a (vgl. vor. S.) multipliziert:

$$(1) \quad G = 2\pi r\alpha \cdot f\left(\frac{r}{a}\right).$$

Den Faktor f stellt der Verfasser tabellarisch dar (l. c. p. 258 und 607).

Wegen der geringeren Größe des Restes ist der zweite Teil der Rechnung nicht von derselben Bedeutung wie der erste; immerhin übersteigen die berechneten Reste größtenteils die Hälfte des fallenden Tropfens.

Der Verfasser beansprucht für den obigen Satz über die Gleichheit der Randwinkel, den er aus nicht näher mitgeteilten Beobachtungen geschlossen hat, keine genaue Gültigkeit.¹⁾ Wie nahe die mit seiner Hilfe abgeleiteten Resultate richtig sind, läßt sich vorläufig nur an der Übereinstimmung beobachteter Tropfengewichte mit der Rechnung prüfen. Dies tut der Verfasser, indem er die Theorie auf Beobachtungen von Hagen, Quincke, Eschbaum und besonders von Traube anwendet.

Die eingangs erwähnten, mit großen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Beobachtungen Lord Rayleighs an fallenden Tropfen geben nun ein noch geeigneteres Material, mit welchem Hrn. Lohnsteins Resultate um so leichter zu vergleichen sind, als Lord Rayleigh, wie schon bemerkt, auf seine Resultate denselben Ausdruck anwendet und bereits eine Tabelle mit wesentlich demselben Argument aufgestellt hat wie Hr. Lohnstein.

Da die Rayleighsche Abhandlung in der berichtenden deutschen Literatur etwas stiefmütterlich behandelt worden ist, so möchte ich diese Gelegenheit zu einem Referat benutzen. Der Verfasser knüpft an die Frage an, wie weit eine von

1) Nicht ohne Bedenken wird man z. B. dem Resultate gegenüberstehen (Tab. 2, p. 258), daß von einem Querschnitte, der den größten Querschnitt eines an einer horizontalen Fläche hängenden Maximaltropfens erreicht, der letztere ohne Rest abfallen soll.

Zu beachten ist ferner, daß der, wie ich glaube, unerwartet unregelmäßige Gang der Größe f , die nicht weit voneinander zwei Minima und ein recht schroffes Maximum aufweist, wesentlich von den überraschenden entsprechenden Schwankungen in dem Werte des berechneten Tropfenrestes herrührt.

Tate 1864 ausgesprochene Ansicht zutrefte, nach welcher der abfallende Tropfen dem äußeren Durchmesser des Tropfrohrs proportional sein soll. Er bezweifelt, weil das Abfallen selbst ein dynamischer Vorgang ist, daß die Tropfengröße sich a priori berechnen lasse; auch hält er aus demselben Grunde die Weite der Zuflußbohrung auch bei beliebig langsamem Zufluß von vornherein nicht für einflußlos.

Eine wahrscheinliche Form für die Funktion, in welcher das Gewicht G des abfallenden Tropfens durch die Kapillarkonstante α , das spezifische Gewicht σ der Flüssigkeit und den äußeren Halbmesser r des Tropfrohrs sich ausdrückt, findet er aus einer Betrachtung über die Dimensionen der obigen Größenarten, die schon um ihrer Fruchtbarkeit willen Beachtung verdient. Nimmt man nämlich an, es sei das Gewicht G des fallenden Tropfens¹⁾

$$(2) \quad G \text{ prop. } \alpha^x \cdot \sigma^y \cdot r^z,$$

so folgt, weil $\alpha = (\text{Gewicht})^1 \cdot (\text{Länge})^{-1}$, $\sigma = (\text{Gewicht})^1 \cdot (\text{Länge})^{-3}$ und $r = (\text{Länge})^1$ ist, die Dimension des Ausdruckes rechts $= (\text{Gewicht})^{x+y} \cdot (\text{Länge})^{-x-3y+z}$. Links steht $(\text{Gewicht})^1$; demnach muß $x+y=1$ und $-x-3y+z=0$, also $y=1-x$ und $z=3-2x$ sein. Dies in (1) eingesetzt, kommt

$$G \text{ prop. } \alpha r \cdot \left(\frac{\alpha}{\sigma r^3} \right)^{x-1}.$$

Insofern nun $x-1$ unbestimmt ist, setzt der Verfasser

$$(3) \quad G = \alpha r \cdot F \left(\frac{\alpha}{\sigma r^3} \right).$$

Die Funktion F ist zu ermitteln.

Dieser von Lord Rayleigh aufgestellte Ausdruck (3) stimmt nun, wie leicht zu sehen ist, wesentlich überein mit der Lohnsteinschen, durch Anwendung der Konstante a statt α unter dem Funktionszeichen übersichtlicher erscheinenden Gleichung (1), vor. S. $G = \alpha r 2\pi \cdot f(r/a)$. Nimmt man nämlich zunächst, was ja für die Rechnung bequemer ist, den Faktor 2π in das Funktionszeichen, setzt also $2\pi \cdot f(r/a) = \Phi(r/a)$, so kommt aus der Gleichung (1)

$$(4) \quad G = \alpha r \cdot \Phi \left(\frac{r}{a} \right).$$

1) Ich benutze die in der deutschen Literatur hier gebräuchlichen Einheiten und Bezeichnungen.

Der Rayleighsche Ausdruck (3) wird hiermit identisch, wenn man unter F statt α einsetzt $\frac{1}{2} \alpha^2 \sigma$ und endlich

$$F\left(\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{r^2}\right) = \phi\left(\frac{r}{\alpha}\right)$$

bezeichnet.

Zur Ermittlung dieser Funktion diene die Wägung sehr langsam ¹⁾ austretender Wassertropfen aus, meistens dünnwandigen (thin walled) Glasröhren von etwa 2 bis 15 mm äußerem Durchmesser, indessen gaben einzelne engere Bohrungen merklich anschließende Werte. Die in inches mitgeteilten Röhrendicken in Millimeter umgerechnet, lauten die beobachteten Zahlen Rayleighs:

$r = 1,12$	1,70	2,43	2,54	3,25	4,11 ²⁾	4,86 mm
$G = 37,5$	52,6	71,2	75,5	92,3	115,1	136,2 mg
$r = 5,16$	5,83	5,90 ³⁾	6,62 ³⁾	6,64	7,19	7,42 mm
$G = 146,1$	170,3	169,3	196,9	202,3	221,0	233,9 mg

Eine zweite Beobachtungsreihe an metallenen Tropfplatten von etwa 5 mm Halbmesser an aufwärts mit aufgekitteten engen Zuflußröhren gab bis zu etwa 7 mm Halbmesser nahe anschließende Werte, weiter aufwärts allmählich etwas kleinere als die Glasröhren; oberhalb von etwa $8\frac{1}{2}$ mm erreichten die Tropfen, in Übereinstimmung mit Lohnsteins theoretischer Entwicklung über Tropfen an breiten Horizontalflächen, ihren Grenzwert; diese größten abfallenden Tropfen wogen etwa 250 mg. ⁴⁾

Bei der Bestimmung von Kapillarkonstanten liegt das Hauptinteresse in den Röhrendurchmessern mittlerer Größe und gerade für diese leitet Lord Rayleigh aus den Versuchen an den Wassertropfen, wie es scheint auf Grund der Zahl

1) Lord Rayleigh stellt (p. 321 u. 324) an die Langsamkeit des Zuflusses weit höhere Anforderungen, als man meist für genügend erachtet.

2) Hier habe ich an Stelle der offenbar verdruckten Zahl $2r = 0,354$ inches 0,324 angenommen.

3) Röhren mit engen Bohrungen.

4) Dies bestätigt wohl den, p. 801 ausgedrückten Zweifel an Lohnsteins Annahmen über den Tropfenrest in diesen Gebieten, denn danach (l. c. p. 249 u. Tabelle p. 607, letzte Zeile) hätten die Tropfen etwa um die Hälfte größer sein müssen.

$\alpha = 7,5$ mg-Gewicht/mm, eine kleine Schlußtablelle ab, die also mit der Lohnsteinschen Tablelle (l. c. p. 607) zu vergleichen ist.

Hierbei findet man im ersten Teile ein erfreulich übereinstimmendes Bild. Beide Kurven sinken bis zu $r/a = 1$ verzögert; die Rayleighsche sinkt etwas rascher und der, anfangs unmerkliche Unterschied wächst bis zu 4 Proz. Von $r/a = 1$ aufwärts hört die Ähnlichkeit auf, insofern hier bei Lohnstein die erwähnten starken Schwankungen einsetzen, während die Rayleighsche Kurve ruhig durch ein bei etwa $r/a = 1,1$ liegendes Minimum weiter zu laufen scheint. Eben dort findet auch Lohnstein den kleinsten Wert, der jedoch nicht in einem allmählich verlaufenden Minimum, sondern in einem ziemlich scharfen Knick liegend auftritt; das Wiederansteigen verläuft dann mit wiederholten, teilweise ähnlich scharfen Biegungen. Daher schwankt der Unterschied gegen Rayleigh stark und erreicht an dem bei $r/a = 1,4$ gelegenen Gipfel sogar 8 Proz., während er beim Durchziehen einer ausgeglichenen Kurve nur die Hälfte hiervon erreichen würde; die Lohnsteinschen Zahlen sind überall die höheren.

Man sieht das vorige aus der folgenden, in gewöhnlicher Weise graphisch interpolierten Zahlentabelle; die freie Zahl ist immer eine direkte Angabe eines der beiden Verfasser, die

$\frac{r}{a}$	Φ			$\frac{r}{a}$	Φ		
	Lohnstein	Rayleigh	L.-R.		Lohnstein	Rayleigh	L.-R.
0,200	4,66			1,000	3,90	(3,74)	+16
0,288	(4,48)	4,47*	-0,1	1,065	(3,82)	3,78	+09
0,300	4,45	(4,44)	-0,1	1,100	3,79	(3,72)	+07
0,400	4,27	(4,20)	+07	1,200	3,88	(3,73)	+15
0,440	(4,20)	4,13	+07	1,300	3,99	(3,76)	+23
0,500	4,13	(4,08)	+05	1,343	(4,06)	3,78	+28
0,600	4,04	(4,01)	+03	1,400	4,15	(3,81)	+34
0,656	(4,02)	3,97	+05	1,500	4,01	(3,89)	+12
0,700	4,00	(3,92)	+08	1,508	(4,00)	3,90	+10
0,800	3,95	(3,83)	+12	1,600	3,98	(3,96)	+02
0,840	(3,93)	3,80	+13	1,700	4,07	(4,04)	+03
0,900	3,91	(3,77)	+14	1,720	(4,10)	4,06	+04
1,000	3,90	(3,74)	+16	1,800	4,23	(4,1)*	+1

* Die erste und letzte Zahl unter Rayleigh sind aus den Beobachtungen vor. S. zur Rayleighschen Schlußtablelle hinzu berechnet worden.

gekammerte daneben bedeutet die entsprechende interpolierte des anderen. Als Argumentist Lohnsteins übersichtliches und zum Interpolieren zweckmäßigeres r/a gewählt, als Funktion aber Rayleighs, durch das Wegfallen des Faktors 2π bequemere Zahl Φ .

Hiernach haben also Beobachtung und Rechnung, wenn auch, wie vorausszusehen, nicht zu gleichen, doch im allgemeinen zu wenig verschiedenen Zahlenwerten geführt. Wenn man sich nun vorläufig für eine Tabelle zum praktischen Gebrauch zu entscheiden hätte, wird es gestattet sein, ausgleichend zu verfahren. Denn auf der einen Seite hat die Theorie durch eine nicht hinreichend bewiesene und auf alle Fälle nicht genau geltende Annahme ergänzt werden müssen, und andererseits ist nicht ausgeschlossen, daß die Tropfversuche gerade mit Wasser vielleicht geneigt sind, etwas zu kleine Resultate zu liefern.¹⁾

Vorläufig würde ich die Zahlen der folgenden Tabelle für die wahrscheinlichsten halten. In dem ersten Teile bis $r/a = 1,0$ ist zwischen den beiderseitigen Resultaten einfach gemittelt. Von da an aufwärts ist den starken Schwankungen bei Lohnstein ein geringes Gewicht beigelegt worden, da sie ja, wie erwähnt (vgl. p. 801), wesentlich von der Berechnung des Tropfrestes stammen, welche die unsichere Annahme enthält.

$\frac{r}{a}$	Φ	$\frac{r}{a}$	Φ
0,2	4,66	1,0	3,80
0,3	4,45	1,1	3,78
0,4	4,24	1,2	3,80
0,5	4,11	1,3	3,83
0,6	4,02	1,4	3,88
0,7	3,96	1,5	3,93
0,8	3,89	1,6	3,98
0,9	3,84	1,7	4,05
1,0	3,80	1,8	4,16

1) Lord Rayleigh äußert (l. c. p. 324): . . . repetitions after cleaning and remounting indicated discrepancies amounting to one half per cent, or even to one per cent.

Den ersten Teil der Tabelle bis $r/a = 1$ oder etwas mehr (also bei Wasser und wässerigen Lösungen bis vielleicht 9 mm Durchmesser) wird man für den zuverlässigeren halten, erstens wegen des letzterwähnten Umstandes und weil hier keine großen Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung aufgetreten sind, sodann aber auch, weil nach den Erfahrungen Lord Rayleighs (l. c. p. 323) die Zuflußweite des Tropfrohrs bei kleinem r von geringem Einfluß ist.

Bei Versuchen mit Wasser oder mit solchen wässerigen Lösungen, die nicht leicht vollkommen benetzen, wird man aber vielleicht besser die Rayleighsche Tabelle, die aus unserer Tabelle p. 804 in bequemer zu interpolierender Form zu entnehmen ist, unkorrigiert benutzen.

Die Zahlen bedeuten überall: r den Halbmesser des Tropfrohrs, α die in Gewicht/Länge gemessene Oberflächenspannung, σ das spez. Gewicht, $a^2 = 2\alpha/\sigma$ die Steighöhenkonstante der Flüssigkeit; dann ist das Gewicht G des fallenden Tropfens

$$G = r \alpha \cdot \Phi.$$

Marburg, 1. Juli 1906.

(Eingegangen 3. Juli 1906.)

**11. Über die Wirkung einer permanenten
mechanischen Ausdehnung auf die optischen
Konstanten einiger Metalle;
von S. Nakamura.**

Die Problemstellung.

Die Wirkung einer mechanischen Deformation auf den Brechungsexponent eines durchsichtigen Körpers ist schon mehrfach untersucht worden.¹⁾ Ein isotroper Körper wird durch die Deformation doppelbrechend, und man hat diese Erscheinung akzidentielle Doppelbrechung genannt. Eine experimentelle Untersuchung über die Änderung der optischen Konstanten der Metalle, welche durch eine mechanische Deformation hervorgerufen wird, fehlt noch. Ein Versuch, welcher mit dem eben genannten in engem Zusammenhang steht, ist der von Mousson, Tomlinson etc.²⁾ ausgeführte, über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines Drahtes, wenn er gedehnt wird. Hier nimmt der elektrische Widerstand mit dem mechanischen Zug zu; aber wie er sich in der Ebene senkrecht zur Spannung verhält, konnte man natürlich bei einem Draht nicht feststellen.

Die Untersuchung, welche ich hier mitteilen werde, bezieht sich auf die Wirkung einer permanenten mechanischen Ausdehnung auf die optischen Konstanten einiger Metalle. Hr. Prof. Voigt hat mir die Veranlassung gegeben, diesen Versuch durch die Reflexionsmethode zu machen, und er hat mir dazu zwei Polarisationspektrometer des Göttinger Institutes zur Verfügung gestellt. Die Genauigkeit in meiner Untersuchung ist nicht groß, aber es haben sich doch einige interessante Resultate ergeben, die ich mitteilen möchte. Die genaue Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle ist überhaupt

1) H. Winkelmann, Handb. d. Physik 6. p. 1231. 1906.

2) G. Wiedemann, Elekt. u. Magn. 1. p. 520.

eine schwierige Frage, weil man dazu mit einer Metallfläche völlig frei von Kratzen und Oberflächenschichte arbeiten muß¹⁾; und wenn es sich um eine Differentialwirkung handelt, ist die Schwierigkeit noch bedeutend größer. Wenn der zu untersuchende Metallspiegel über acht Tage lang auf dem Spektrometer bleiben muß, was gelegentlich bei mir der Fall war, kann man gar nicht behaupten, daß der Oberflächenzustand des Spiegels während dieser Zeit ungeändert geblieben ist. Im Gegenteil, man muß zugeben, daß sich die Oberfläche erheblich geändert hat, selbst wenn, wie bei einigen Versuchen, die Luft in der Nähe des Spiegels mit einer Schale Chlorcalcium getrocknet wird.

Daneben kommt noch die wichtige Frage in Betracht, wie man den zu untersuchenden Spiegel herstellen soll. Wenn man genau wissen will, welcher Art die Wirkung der mechanischen Deformation auf das Metall ist, muß man selbstverständlich zwei Versuche machen; einmal mit einem Spiegel in seinem natürlichen spannungslosen Zustand, und dann mit einem Spiegel aus ausgedehntem Metall. Man kann so verfahren: man schneidet aus einem dicken Metallblech einen Streifen von etwa 30 cm Länge heraus, glüht ihn in einem Ofen mit Holzkohle aus und läßt ihn sehr langsam abkühlen, so daß er von der anfangs vorhandenen Spannung befreit wird. Nun schneidet man ein Stück von einem Ende des Streifens ab und poliert es. Der übrige Streifen wird jetzt gedehnt, und daraus wird der zweite Spiegel hergestellt. Aber es fragt sich, ob der erste Spiegel wirklich imstande ist, uns die optische Konstante des Metalles in absolut spannungsfreiem Zustand zu geben. Worin besteht überhaupt das Polieren. Ich glaube, beim Polieren wie auch beim Feilen, werden die weichen Metallteilchen an der Oberfläche immer wieder durch eine härtere Substanz, das Poliermittel, mitgenommen und lösen sich schließlich ab. Wenn beim Polieren die Druckkraft, welche auf den Spiegel ausgeübt wird, groß ist, wird die Oberfläche des Metalles nicht in normalem, sondern in gespanntem Zustande sein. Besonders wenn man einen Polierstahl benutzt und damit über den Spiegel streicht, um eine hochglänzende

1) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 481. 1890.

Fläche zu erhalten, ist die Oberfläche nicht ganz spannungsfrei, weil ja dieses Verfahren durchaus ähnlich ist dem Ausrollen des Teiges mit einem Kollholz. Man muß deshalb auch befürchten, daß bei der Herstellung des zweiten Spiegels der gewünschte Spannungszustand durch das Polieren sehr viel verschleiert wird. Ich habe daher vorgezogen, statt eines Polierstahles feinen Schmirgel, Zinnasche etc. zu gebrauchen und beim Polieren die Spiegel in allen möglichen Richtungen zu bewegen.

Um möglichst direkt die Wirkung der mechanischen Ausdehnung zu studieren, ist es an sich vielleicht besser, so zu verfahren, wie ich auch beim Silber und Kupfer getan habe. Ich habe da einen Metallstreifen zuerst ausgeglüht, ihn abkühlen lassen, dann in der Mitte poliert, und damit eine Beobachtungsreihe ausgeführt. Dann habe ich den Streifen ausgedehnt und abermals beobachtet. Aber hier stören wieder andere Nachteile; in der ersten Beobachtung für den ungespannten Zustand muß man mit einem langen Streifen arbeiten und kann deshalb nicht einen günstigen Einfallswinkel nehmen, der gewöhnlich etwa 70° oder 80° sein soll. Und noch schlimmer ist die Tatsache, daß die Oberfläche des Spiegels durch den Zug so sehr verschlechtert wird, daß man ohne nochmaliges, allerdings leichteres Polieren den Spiegel kaum benutzen kann.

Für die Ausdehnung der Streifen habe ich die Festigkeitsmaschine im hiesigen technisch-physikalischen Institut benutzt, für deren Gebrauch ich verpflichtet bin, den Herren Prof. Lorentz und Prof. Prandtl meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Die Beobachtungsmethode.

Das eine von den zwei Polarispektrometern, welches ich weiter mit (I) bezeichnen werde, ist das seinerzeit von Prof. Drude¹⁾ benutzte. Es war früher mit einem Babinetschen Kompensator versehen, aber dieser ist jetzt weggenommen und statt dessen ist ein Glimmerkompensator angebracht. Die Teilkreise des Polarisators, des Analysators und des Kompensators haben

1) P. Drude, l. c.

einen gleichen Durchmesser von 8 cm; sie sind in $\frac{1}{2}$ Grad geteilt und mit einem Nonius kann man bis zu einer Bogenminute ablesen. Wenn man von der Seite des Ablesefernrohres an die Teilkreise sieht, wächst die Ziffer im Kompensator wie in dem Uhrenzifferblatt, aber bei den beiden Nikolkreisen ist es umgekehrt. Das zweite Spektrometer (II) ist neulich nach Angaben von Prof. Voigt von Fuess angefertigt und von ausgezeichneter Konstruktion. Auch dieses ist mit einem Glimmerkompensator versehen. Die Teilkreise haben einen Durchmesser von 12,5 cm, sind in $\frac{1}{4}$ Grade geteilt und haben zwei Nonien, welche bis zu einer Bogenminute ablesen lassen. Die Ziffern in allen drei Kreisen wachsen entgegengesetzt wie die einer Uhr, wenn man sie vom Fernrohr aus sieht. Der einzige Fehler des Apparates ist der, daß die beiden Endflächen des Glan-Thomson'schen Prisma im Polarisator nicht ganz genau parallel sind. Wenn dieser gedreht wird, bewegt sich das Bild des Kollimatorloches in einem kleinen Kreise, dessen Mittelpunkt aber genau auf den Kreuzfaden kommt. Beide Spektrometer sind mit einem gewöhnlichen und auch einem Gauss'schen Okular versehen.

Die Nullpunkte des Polarisators und des Analysators sind folgendermaßen bestimmt. Erst wurde der Kompensator weggenommen und das Fernrohr mit dem Analysator dem Kollimator direkt gegenüber eingestellt. Ein Glan-Thomson'sches Prisma wurde auf den Spektrometertisch derart gelegt, daß seine Polarisationssebene beinahe vertikal und seine Endfläche genau senkrecht zur Sehlinie steht (mit dem Gauss'schen Okular). Die Polarisationssebene des Polarisators wurde auch beinahe vertikal gemacht. Dann wurde der Analysator in die gekreuzte Lage gebracht und seine Lage abgelesen. Nun wurde das Prisma um 180° gedreht und die gekreuzte Lage des Analysators wieder abgelesen. Das Mittel der beiden Ablesungen gibt uns den Nullpunkt a_0 des Analysators. Das Hilfsprisma wurde dann weggenommen und der Nullpunkt p_0 des Polarisators bestimmt. Unter der Nulllage c_0 des Kompensators wollen wir diejenige Lage verstehen, wo die Polarisationssebene der langsameren Wellen im Glimmer parallel zur Einfallsebene ist. Diese Lage läßt sich ohne weiteres feststellen, wenn a_0 und p_0 bestimmt sind. Im Spektrometer (II)

war die Fassung für den Kompensator etwas locker, und jedesmal, wenn ich ihn berührt hatte, mußte ich c_0 erneut bestimmen.

Was die Beleuchtung des Spektrometers anbetrifft, so benutzte ich im Spektrometer (I) einen Linnemannschen Leuchtgas-Sauerstoffbrenner mit Natriumkarbonatperlen. Die Flamme war dicht vor dem Kollimatorrohr angebracht, welches nicht mit einem kreisrunden Loch, sondern mit einem Webskischen Spalt versehen war. Die Lichtstärke dieser Lichtquelle erwies sich als nicht genügend, um sehr genaue Einstellungen zu ermöglichen, und daher habe ich mit dem Spektrometer II einen Wülfingschen Monochromator¹⁾ benutzt und mit Sonnenlicht gearbeitet. Von dem Spektrum, welches durch die Monochromatorprismen erzeugt wird, wurde durch einen vertikalen justierbaren Spalt ein sehr schmales Bündel in der Nähe der *D*-Linien abgesondert. Das Lichtbündel ging durch eine Linse von langer Brennweite, welche auf einem horizontalen Spalt des Kollimators ein Bild des vertikalen Monochromatorspaltes abbildete. Hierdurch erhielt ich eine Lichtquelle, die sehr klein und doch hell genug war. Durch die innere Reflexion an verschiedenen Flächen sieht man immer mehrfache Bilder im Gesichtsfelde; das richtige Bild kann man nur dadurch von den anderen trennen, daß man eine *kleine* Lichtquelle benutzt. Aus demselben Grunde habe ich beim Spektrometer I einen Webskischen Spalt benutzt. Wenn man dort ein rundes Loch klein genug nahm, so war die Lichtstärke so gering, daß man dadurch viel mehr verlor, als man durch die Absonderung des richtigen Bildes gewinnen konnte. Mit einem Webskischen Spalt verbindet man einigermaßen die beiden Vorteile, indem man gerade mit Hilfe des außerhalb des Mittelpunktes vorhandenen Lichtes selbst in der Nähe der kritischen Lage seine Augen sehr leicht auf dem Kreuzfaden haften lassen kann (eine physiologische Frage) und doch für die Feststellung der kritischen Lagen das richtige Bild von anderen Bildern getrennt hat. Bei den Versuchen mit gedehnten Metallplatten habe ich hinter der Kollimatorlinse eine Blende eingeschaltet, um nur einen kleinen Flächenteil des Spiegels zu benutzen.

1) A. Wülfing, N. Jahrb. für Miner. Beil.-Bd. 12. 1898.

Die Lichtstärke wurde hierdurch erheblich vermindert, aber ich war gezwungen dies zu tun, weil die reflektierende Fläche nicht völlig homogen war.

Der Spiegel war mit einer den gewöhnlichen Kristallträgern ähnlichen Vorrichtung auf dem Spektrometer angebracht. Mit drei Stellschrauben und mit Hilfe des Gauss'schen Okulars wurde der Spiegel zunächst so justiert, daß seine Fläche genau senkrecht zur horizontalen Drehachse des Trägers stand, und dann wurde diese letzte Drehachse mit andern Stellschrauben parallel zur Einfallsebene gemacht. Alsdann wurde der Träger als ganzes so weit vorwärts oder rückwärts gerückt, daß die Spiegelfläche genau auf den Mittelpunkt des Spektrometers fiel; seine Höhe ließ sich gleichfalls justieren, so daß die Drehachse in der Ebene der Fernrohr- und Kollimatorachsen d. h. in der Einfallsebene lag. Die obengenannte Blende hinter dem Kollimator war so eingestellt, daß das kleine Lichtbündel den Spiegel in seinem Mittelpunkt traf. Es ist wichtig, daß man nur ein bestimmtes kleines Gebiet des Spiegels benutzt, weil man nur dann sicher ist, daß irgend eine Verschiedenheit, welche man in verschiedenen Azimuten des Spiegels beobachtet, nicht der Inhomogenität des Spiegels, sondern seiner Anisotropie zuzuschreiben ist. Der Spiegelträger ist mit einem Teilkreise versehen, um das Azimut des Spiegels festzustellen und zu variieren.

Theoretisches.

Die Theorie der Bestimmung der optischen Konstanten durch Reflexionsmethode ist wohl bekannt.¹⁾ Ich werde hier die Formeln zusammenstellen, die direkt mit den gegenwärtigen Versuchen zusammenhängen und für deren Verständnis nötig sind. Es soll linear polarisiertes Licht, dessen Polarisations-ebene unter $\pm 45^\circ$ gegen die Einfallsebene geneigt ist, unter dem Einfallswinkel φ auf den Spiegel auffallen. Durch die Reflexion an dem Spiegel werden die Amplituden der in der Einfallsebene liegenden p -Komponente wie auch die der senkrecht zur Einfallsebene liegenden s -Komponente geschwächt und zwar in verschiedenen Verhältnissen. Die Phasen der

1) P. Drude, Lehrb. d. Optik. p. 334.

beiden Komponenten werden auch gegeneinander verschoben, und wir bekommen ein elliptisch polarisiertes Licht. Wenn das Verhältnis der Amplituden der p - und s -Komponente des reflektierten Lichtes gleich $\tan \psi$ gesetzt wird, und wenn die relative Phasendifferenz der beiden Komponenten durch δ bezeichnet wird, wobei die p -Komponente gegen die s -Komponente als *beschleunigt* angenommen wird, und wenn ferner $\delta = 0$ für $\varphi = \pi/2$, d. h. für streifende Inzidenz und $\delta = \pi/2$ für $\varphi = 0$, d. h. für senkrechte Inzidenz angenommen wird, dann ergeben sich für einen isotropen Spiegel die Beziehungen

$$(1) \quad \begin{cases} n = \sin \varphi \cdot \tan \varphi \cdot \frac{\cos 2 \psi}{1 + \cos \delta \cdot \sin 2 \psi} \\ n \kappa = k = \sin \varphi \cdot \tan \varphi \cdot \frac{\sin \delta \cdot \sin 2 \psi}{1 + \cos \delta \cdot \sin 2 \psi}, \end{cases}$$

wobei n den Brechungsexponent, κ den Absorptionsindex und k den Absorptionskoeffizient bedeutet.

Für einen Spiegel aus gedehntem Metall ändern sich ebenso ψ wie δ mit dem Azimut ζ der Spannungsrichtung gegen die Einfallsebene. Hier muß man annehmen, daß der Spiegel sich wie ein einachsiger Kristall verhält. Der Zusammenhang zwischen ψ , δ und ζ ist für diesen Fall zuerst von Drude gegeben.¹⁾ Er lautet

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\cos 2 \psi}{1 - \cos \delta \cdot \sin 2 \psi} + i \frac{\sin \delta \cdot \sin 2 \psi}{1 - \cos \delta \cdot \sin 2 \psi} \\ = \frac{\cos^2 \zeta \left(\frac{\sqrt{\alpha}}{\cos \varphi} - \sqrt{\beta} \cdot \cos \varphi \right) + \sin^2 \zeta \left(\frac{\sqrt{\beta}}{\cos \varphi} - \sqrt{\alpha} \cdot \cos \varphi \right)}{1 - (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}) \cdot \sin 2 \zeta}, \end{cases}$$

wo α und β beide komplexe optische Konstanten sind, und zwar bedeutet

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = n_1 (1 - i \kappa_1) = n_1 - i k_1, \\ \frac{1}{\sqrt{\beta}} = n_2 (1 - i \kappa_2) = n_2 - i k_2. \end{cases}$$

Dabei sind n_1, n_2 die beiden Hauptbrechungsexponenten und k_1, k_2 die beiden Hauptabsorptionskoeffizienten.

1) P. Drude, Wied. Ann. 34. 1888.

Wir setzen weiter

$$(4) \quad \begin{cases} M = \frac{\cos 2\psi}{1 - \cos \delta \cdot \sin 2\psi}, \\ N = \frac{\sin \delta \cdot \sin 2\psi}{1 - \cos \delta \cdot \sin 2\psi}, \end{cases}$$

welche beide Funktionen von ζ sind. Wenn wir die Werte von M und N für $\zeta = 0$ und $\zeta = \pi/2$ bez. durch M_1, N_1 und M_2, N_2 bezeichnen, dann folgt aus den Gleichungen (2) und (3)

$$(5) \quad \begin{cases} n_h = \sin \varphi \cdot \tan \varphi \frac{M_h}{M_h^2 + N_h^2}, \\ k_h = n_h x_h = \sin \varphi \cdot \tan \varphi \frac{N_h}{M_h^2 + N_h^2}, \end{cases} \quad h = 1, 2.$$

Es braucht nicht bemerkt zu werden, daß diese Beziehungen völlig im Einklang mit den Gleichungen (1) stehen.

Wir haben gemäß dem Vorstehenden nach der Beobachtung von ψ und δ für verschiedene Azimute ζ zweierlei zu tun. Erst müssen wir ermitteln, ob M und N die Beziehung (2) bez. (4) bestätigen, und dann müssen wir die Hauptkonstanten n_h und k_h nach (5) bestimmen.

Die Formel (2) lehrt uns eine merkwürdige Tatsache. Wegen des Vorhandenseins des Faktors $\sin 2\zeta$ im Nenner, sind ψ und δ , und folglich auch M und N nicht symmetrische Funktionen von ζ . Aber dies steht keineswegs im Widerspruch zur angenommenen physikalischen Symmetrie des Spiegels, sondern die Erklärung dafür ist in der unsymmetrischen Lage der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes zu finden.¹⁾ Man muß daher berücksichtigen, daß wenn man, um die Variation der optischen Eigenschaften des Spiegels in verschiedenen Azimuten ζ zu studieren, eine Beobachtungsreihe mit dem Polarisator $+45^\circ$ gegen die Einfallsebene mit einer anderen Reihe, in welcher der Polarisator unter -45° gegen die Einfallsebene geneigt ist, kombinieren will, man nur die Beobachtung für $\zeta = +\alpha$ und $\zeta = \pi + \alpha$ in der ersten Lage des Polarisators, mit denen für $\zeta = -\alpha$ und $\zeta = -\pi - \alpha$ in der zweiten Lage kombinieren darf.

1) E. C. Müller, N. Jahrb. f. Miner. Beil.-Bd. 17. 1903; F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik p. 437. 1906.

Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (2) läßt sich folgendermaßen umformen:

$$\frac{\sin \varphi \cdot \tan \varphi}{2} \cdot \frac{(\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}) + (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}) \cos 2 \zeta}{1 - (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}) \sin 2 \zeta},$$

und da

$$\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta} \text{ klein gegen } \sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}$$

ist, kann man ihn annäherungsweise gleich

$$\frac{\sin \varphi \cdot \tan \varphi}{2} \{ (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}) + (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}) \cos 2 \zeta + (\alpha - \beta) \sin 2 \zeta \}$$

setzen. Durch die Trennung des reellen und des imaginären Bestandtheiles erhält man schließlich die Gleichungen von der Form

$$(6) \quad \begin{cases} M = P + Q \cos 2 \zeta + R \sin 2 \zeta, \\ N = P' + Q' \cos 2 \zeta + R' \sin 2 \zeta; \end{cases}$$

hierbei bestehen, wie leicht zu zeigen ist, unter den reellen Konstanten folgende Beziehungen:

$$(6') \quad \begin{cases} R \cdot \sin \varphi \cdot \tan \varphi = 2(PQ - P'Q'), \\ R' \sin \varphi \cdot \tan \varphi = 2(P'Q + PQ'). \end{cases}$$

Bei meinen Versuchen habe ich aus dem beobachteten Wert von ψ und δ für die verschiedenen ζ die Konstanten P , Q , R und P' , Q' , R' bestimmt, und daraus die optischen Konstanten berechnet. Aber die Beziehungen (6') konnte ich nicht befriedigend konstatieren, einmal vielleicht weil die Beobachtungen nicht gut genug und sodann weil die oben angenommenen Annäherungen nicht zulässig sind.

Allgemeines über die Beobachtungen.

Die Bestimmung von ψ und δ mittels eines Glimmerkompensators und eines Analysators geschieht in bekannter Weise; die ausführliche Theorie findet man in den Arbeiten von G. Horn¹⁾ und von E. C. Müller.²⁾ Wir wollen annehmen, daß das durch die Reflexion hervorgerufene elliptischpolarisierte Licht seine große Achse um einen Winkel θ gegen

1) G. Horn, N. Jahrb. f. Miner. Beil.-Bd. 12. 1899.

2) E. C. Müller, l. c.

die Einfallsebene geneigt hat, und sein Achsenverhältnis gleich $\tan J$ ist, dann ergibt sich

$$(7) \quad \begin{cases} \cos 2\psi = \cos 2J \cdot \cos 2\theta, \\ \tan \delta = \frac{\tan 2J}{\sin 2\theta}. \end{cases}$$

J und θ werden direkt aus den Ablesungen am Kompensator und am Analysator berechnet.

Wenn der Kompensator eine gewisse geeignete Lage einnimmt, wird sich das elliptisch polarisierte Licht wieder in ein linear polarisiertes Licht verwandeln, und daher wird es uns möglich, durch die Drehung des Analysators das Gesichtsfeld völlig dunkel zu machen. Wo dies der Fall ist, gibt es *zwei* solcher Lagen des Kompensators und dementsprechend *zwei* Lagen des Analysators. Diese Lagen für den Kompensator mögen durch Winkel ξ_1 und ξ_2 bestimmt sein. Diese Winkel liegen zwischen der Polarisationssebene der langsameren Welle im Glimmer und der großen Achse der Ellipse. Wenn die entsprechenden Ablesungen des Kompensators bez. des Analysators durch c_1, c_2 bez. a_1, a_2 bezeichnet werden, so haben wir

$$(8) \quad \begin{cases} \xi_1 - \xi_2 = c_1 - c_2, \\ \eta_1 - \eta_2 = (a_1 - a_2) - (c_1 - c_2), \end{cases}$$

$$(9) \quad \begin{cases} \begin{cases} 2\theta = (a_1 + a_2) - 2a_0 + \pi \\ \quad = (c_1 + c_2) - 2c_0 + \frac{\pi}{2} \end{cases} & \text{wenn } \Delta < \frac{\pi}{2} \\ \begin{cases} 2\theta = (a_1 + a_2) - 2a_0 \\ \quad = (c_1 + c_2) - 2c_0 - \frac{\pi}{2} \end{cases} & \text{wenn } \Delta > \frac{\pi}{2}, \end{cases}$$

und

$$(10) \quad \begin{cases} \cos 2J = \frac{\sin(\eta_1 - \eta_2)}{\sin(\xi_1 - \xi_2)}, \\ \tan \Delta = \pm \frac{\tan 2J}{\cos(\xi_1 - \xi_2)}, \end{cases} \quad \begin{matrix} + \text{ wenn } \Delta < \frac{\pi}{2}, \\ - \text{ wenn } \Delta > \frac{\pi}{2}, \end{matrix}$$

wobei Δ die Phasendifferenz der zwei Wellen im Glimmer ist.

Wenn Δ des Kompensators für die benutzte Lichtart bekannt ist, braucht man nicht a_1 und a_2 abzulesen. Aber ich habe es vorgezogen, durch die Ablesungen des Kompensators und des Analysators den Wert des zu einer Serie der Messungen

gehörenden Δ zu berechnen und das arithmetische Mittel zu nehmen; dieser Mittelwert des Δ ist benutzt für die Berechnung des J . Für Θ habe ich immer das Mittel von den zwei Werten aus c_1, c_2 und aus a_1, a_2 genommen.

In der Tab. I ist der Wert vom Δ angegeben mit dem wahrscheinlichen Fehler ε und dem Termin der Beobachtung. Ob die ziemlich große Änderung des Δ in dem Kompensator I im Monat Juni der Temperaturschwankung oder einer anderen Ursache zuzuschreiben ist, kann ich nicht bestimmt sagen.

Tabelle I.

Phasendifferenz Δ des Kompensators für D-Licht.

	Δ	ε	Datum
Kompensator I	$\pi = 88^\circ 41,4'$	2,7'	8.—11. April
	„ 88 30,5	4,4	14.—16. Mai
	„ 88 1,0	3,3	30. Mai — 2. Juni
	„ 86 3,9	3,6	13.—14. Juni
	„ 85 54,2	2,6	21.—22. „
	„ 85 51,3	4,3	29. Juli — 3. Aug.
	„ 86 2,3	1,4	4.—10. August
	„ 85 52,1	3,9	7.—13. „
	„ 85 29,9	2,7	18.—27. Nov.
Kompensator II	$\pi = 88^\circ 34,4$	5,9'	22. Juni
	„ „ 15,4	1,6	28. „
	„ „ 15,1	10,0	29. Juni — 1. Juli
	„ „ 43,8	9,0	8. Juli
	„ „ 44,1	2,1	17.—27. Juli
	„ „ 50,0	10,5	1.—4. August

Die Beobachtungsergebnisse.

Ich werde jetzt zu der Beschreibung der einzelnen Versuche übergehen. Die von mir untersuchten Metalle sind Kupfer, Silber und Stahl. Sämtliche Spiegel sind von Schmidt und Haensch poliert.

Kupfer.

1. Spannungsfreies Kupfer.

Die Beobachtung ist mit dem Spektrometer II gemacht. Der Polarisator ist in vier Lagen eingestellt, und es sind jedesmal 20 Ablesungen von c_1, c_2 und a_1, a_2 genommen worden.

Es möge hier eine Reihe solcher Ablesungen als ein Beispiel wiedergegeben werden, um die Genauigkeit der einzelnen Einstellungen zu zeigen. Der Nullpunkt des Polarisators ist $p_0 = 79^\circ 32'$, und seine Einstellung bei der Messung war $304^\circ 32'$; das einfallende Licht ist also wie ↗ polarisiert.

Tabelle II.

c_1	a_1	c_2	a_2
$31^\circ 20'$	$53^\circ 55'$	$125^\circ 49'$	$202^\circ 3'$
1 16	3 55	5 42	2 4
1 28	4 9	5 53	1 52
1 7	3 43	5 40	2 13
1 5	3 42	6 2	2 19
1 10	3 50	6 18	2 16
1 31	3 59	6 25	2 50
1 39	4 9	6 13	2 9
1 33	4 0	6 11	2 24
1 29	4 12	5 54	1 55
211 59	254 39	306 16	22 21
1 27	3 50	5 53	1 50
1 41	4 34	6 25	2 11
1 11	3 51	6 11	2 26
1 0	3 21	6 20	2 23
1 12	4 14	6 23	2 30
1 27	3 51	6 34	2 12
1 25	4 12	6 10	2 17
1 26	4 0	6 15	2 43
1 26	4 12	6 23	2 30
Mittel $31^\circ 23,6'$	$54^\circ 0,9'$	$306^\circ 9,3'$	$22^\circ 16,4'$

Der Mittelwert für die vier Lagen des Polarisators ist:

Tabelle III.

Polarisator	Einfallendes Licht	c_1	c_2	a_1	a_2
$304^\circ 32'$	↗	$31^\circ 24'$	$306^\circ 10'$	$54^\circ 1'$	$22^\circ 16'$
214 32	↘	142 31	227 54	123 46	160 33
124 32	↗	33 37	308 29	54 59	26 25
34 32	↘	140 0	225 36	123 17	156 44

$c_0 = 87^\circ 7'$

$a_0 = 91 34$

$\varphi = 45$

Temp. $21,8^\circ$

Daraus folgt

$$\begin{array}{ll} \xi_1 - \xi_2 = 85^\circ 20' & n_0 = 0,7083 \\ \eta_1 - \eta_2 = 55 \ 11 & k_0 = n_0 x_0 = 1,9904 \\ 2 \theta = 75 \ 52 & x_0 = 2,815. \\ 2 J = 34 \ 30 & \\ 2 \psi = 78 \ 23 & \\ \delta = \pi - 35^\circ 20' & \end{array}$$

Der Index 0 soll bedeuten, daß die betreffende GröÙe zum spannungsfreien Zustand gehört.

Die Konstanten für Kupfer, gefunden von Drude mittels eines Babinetschen Kompensators, sind

$$\begin{array}{l} n_0 = 0,64, \\ n_0 x_0 = 2,62, \\ x_0 = 4,10. \end{array}$$

Nach Drude sind die Wirkungen einer Oberflächenschicht und einer matten Politur die folgenden: Wenn man den Einfallswinkel, für welchen $\delta = \pi/2$ beträgt durch φ und den dementsprechenden Wert von ψ durch $\tilde{\psi}$ bezeichnet, dann *verkleinert* die Oberflächenschichte φ und *vergrößert* $\tilde{\psi}$; die matte Politur *verkleinert* φ ein *wenig* und $\tilde{\psi}$ *bedeutend*. Man hat die Beziehungen

$$x = \tan 2 \tilde{\psi},$$

$$\sin \varphi \cdot \tan \varphi = n \sqrt{1 + x^2} = n \sec 2 \tilde{\psi},$$

oder

$$n = \sin \varphi \cdot \tan \varphi \cdot \cos 2 \tilde{\psi}.$$

Durch Beobachtung eines Spiegels mit einer Oberflächenschichte bekommen wir also zu großes x und zu kleines n ; und mit einem Spiegel matter Politur bekommen wir zu kleines x und vielleicht zu großes n . Wenn man die Drudeschen Zahlen zugrunde legt und gleiche Substanz voraussetzt, würde mein Spiegel nicht blank genug gewesen sein.

2. Gedehtes Kupfer. *

Der oben benutzte Spiegel wurde gedehnt. Aber durch den Zug war das Metall geflossen und seine Fläche sehr schlecht geworden. Ich habe mir viele Mühe gegeben, um einige brauchbare Ablesungen zu erhalten, aber es kam schließ-

lich heraus, daß sie zu unzuverlässig waren und ich sie verwerfen mußte.

Mit einem anderen Spiegel, der erst gedehnt und dann poliert war, konnte ich eine Reihe Ablesungen machen. Das Spektrometer I wurde benutzt. Der Polarisator war eingestellt in zwei Lagen $+45^\circ$ und -45° , und in jeder dieser Lagen wurden je acht Ablesungen für jede der acht Lagen des Spiegelträgers gemacht. Die Ablesungen des Teilkreises des Trägers sind

$$A = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ.$$

Da bei $A_0 = 110^\circ$ die Spannungsrichtung des Spiegels der Einfallsebene parallel war, so entsprechen diese Lagen

$$\zeta = 250^\circ, 295^\circ, 340^\circ, 25^\circ, 70^\circ, 115^\circ, 160^\circ, 205^\circ.$$

Wenn man die Beobachtung auf die Lage $+45^\circ$ des Polarisators reduzieren will, darf man nicht ohne weiteres die Zahlen für die beiden Lagen kombinieren. Wie ich schon früher hervorgehoben habe, ist $\zeta = +\alpha$ für die Lage -45° gleichwertig mit $\zeta = -\alpha$ für die Lage $+45^\circ$. Auf die Lage $+45^\circ$ reduziert, sind also

$$A = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ$$

für $+45^\circ$ gleichwertig mit

$$\zeta = 250^\circ, 295^\circ, 340^\circ, 25^\circ, 70^\circ, 115^\circ, 160^\circ, 205^\circ,$$

aber für -45° sind sie gleichwertig mit

$$\zeta = 110^\circ, 65^\circ, 20^\circ, 335^\circ, 290^\circ, 245^\circ, 200^\circ, 155^\circ.$$

Die Tab. IV ist konstruiert aus dem Mittelwert der acht Ablesungen für die acht Azimute des Spiegels in den beiden Lagen des Polarisator. ζ bezieht sich auf die Lage $+45^\circ$ des Polarisators.

Tabelle IV.

Gedehntes Kupfer, $\frac{\Delta l}{l} = 0,026.$

$\varphi = 75^\circ.$

Pol.	A	ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2θ
$+45^\circ$	$0^\circ - 180^\circ$	70	$87^\circ 58'$	$39^\circ 38'$	$61^\circ 2'$
\nearrow	$45^\circ - 225^\circ$	115	$88^\circ 7'$	$38^\circ 48'$	$61^\circ 34'$
	$90^\circ - 270^\circ$	160	$87^\circ 44'$	$38^\circ 36'$	$61^\circ 25'$
	$135^\circ - 315^\circ$	25	$88^\circ 16'$	$39^\circ 29'$	$61^\circ 19'$

Tabelle IV (Fortsetzung).

Pol.	A	ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2Θ
-45° ↙	0°—180°	110	88°34'	38°30'	60°29'
	45—225	65	98 10	37 35	61 4
	90—270	20	87 30	37 20	60 47
	135—315	155	88 14	38 15	61 1

Daraus erhalten wir:

Tabelle V.

ζ	2ψ	δ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.
20°	72°46'	56°19'	0,630	0,658	-0,028	1,690	1,719	-0,029
25	72 13	54 7	691	659	+ 32	1,747	1,719	+ 28
65	72 50	56 1	634	669	- 35	1,700	1,722	- 22
70	72 0	54 2	700	669	+ 31	1,745	1,722	+ 23
110	72 8	55 19	669	668	+ 1	1,707	1,723	- 16
115	72 38	54 42	665	667	- 2	1,736	1,723	+ 13
155	72 32	55 23	655	658	- 3	1,713	1,720	- 7
160	72 37	54 56	661	657	+ 4	1,730	1,720	+ 10

Aus dem beobachteten Wert des M und N bekommen wir durch die Methode der kleinsten Quadrate

$$\left. \begin{aligned} M &= 0,6632 - 0,0074 \cdot \cos 2\zeta + 0,0009 \cdot \sin 2\zeta \\ N &= 1,721 - 0,0022 \cdot \cos 2\zeta - 0,0007 \cdot \sin 2\zeta \end{aligned} \right\} \varphi = 75^\circ,$$

daraus erhalten wir für $\zeta=0$ und für $\zeta=\pi/2$

$$M_{\parallel} = 0,6558, \quad M_{\perp} = 0,6706,$$

$$N_{\parallel} = 1,719, \quad N_{\perp} = 1,723,$$

$$n_{\parallel} = 0,6982, \quad n_{\perp} = 0,7073,$$

$$k_{\parallel} = 1,830, \quad k_{\perp} = 1,817,$$

$$\alpha_{\parallel} = 2,621, \quad \alpha_{\perp} = 2,569.$$

Die Dehnung des Spiegels ist mit einem Komparator gemessen und sie beträgt

$$\frac{\Delta l}{l} = 0,026.$$

Da die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten des M und N ziemlich groß sind, habe ich

die Beobachtung wiederholt unter demselben Zustande des Apparates. Es wurde in beiden Lagen des Polarisators beobachtet.

Tabelle VI.

Ausgedehntes Kupfer, $\frac{\Delta l}{l} = 0,026$.

$\varphi = 75^\circ$.

ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2Θ	δ	2ψ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.	
10	88°36'	38°22'	60°54'	55°19'	72°26'	0,6584	0,6688	- 0,0104	1,713	1,719	- 0,006	
30	88	2	38 50	61 35	54 40	72 87	6662	6727	- 65	1,737	1,726	+ 11
50	88	50	39 15	59 55	54 43	71 80	7016	6800	+ 216	1,712	1,787	- 25
70	88	10	39 35	62 51	53 38	73 5	6724	6821	- 97	1,780	1,746	+ 34
90	88	29	39 2	60 30	54 46	71 55	6871	6799	+ 72	1,720	1,750	- 30
110	88	12	38 59	62 51	54 13	73 18	6528	6745	- 217	1,766	1,746	+ 20
130	88	26	39 6	60 40	54 40	72 0	6869	6684	+ 185	1,725	1,737	- 12
150	88	18	38 45	61 39	54 44	72 42	6627	6667	- 40	1,737	1,726	+ 11
170	88	22	38 88	60 49	55 5	72 16	6699	6648	+ 51	1,718	1,719	-

$$\left. \begin{aligned} M &= 0,6731 - 0,0068 \cdot \cos 2\zeta + 0,0059 \cdot \sin 2\zeta \\ N &= 1,734 - 0,0160 \cdot \cos 2\zeta + 0,0005 \cdot \sin 2\zeta \end{aligned} \right\} \varphi = 75^\circ,$$

$$\begin{aligned} M_{\parallel} &= 0,6663, & M_{\perp} &= 0,6799, \\ N_{\parallel} &= 1,718, & N_{\perp} &= 1,750, \\ n_{\parallel} &= 0,6913, & n_{\perp} &= 0,6952, \\ k_{\parallel} &= 1,824, & k_{\perp} &= 1,789, \\ x_{\parallel} &= 2,638, & x_{\perp} &= 2,574, \end{aligned}$$

Trotzdem die einzelnen Beobachtungsreihen in sich nicht gut stimmen, fallen die aus ihnen folgenden Parameter leidlich zusammen, so daß über den Sinn der Anisotropie kein Zweifel bleibt.

Silber.

Bei Silber hatte ich das Glück, mit demselben Stück die beiden Versuchsreihen ausführen zu können. Es wurde ausschließlich mit dem Spektrometer II beobachtet. Für den spannungsfreien Zustand habe ich 20 Ablesungen des c_1 , c_2 und des a_1 , a_2 für jede der vier Lagen des Polarisators genommen. Als den Mittelwert für $\varphi = 45^\circ$ habe ich gefunden:

$$\begin{aligned} \xi_1 - \xi_2 &= 87^\circ 3' & 2J &= 23^\circ 28' \\ \eta_1 - \eta_2 &= 66 22 & 2\psi &= 88 1 \\ 2\Theta &= 87 50 & \delta &= \pi - 23^\circ 28'. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 0,2934 \\ k_0 = 3,368 \\ \kappa_0 = 11,48 \end{array} \right\} \text{Temp. } 22^\circ.$$

Nach Drude gilt

$$\begin{array}{l} n_0 = 0,18, \\ k_0 = 3,67, \\ \kappa_0 = 20,39, \end{array}$$

Die Differenz weist, bei Voraussetzung gleichen Materiales, wieder darauf hin, daß mein Spiegel wahrscheinlich nicht blank genug war.

Das Metallstück wurde gedehnt, und die Elongation $\Delta l/l$ gemessen; sie betrug 0,0027. An einigen Stellen der Fläche konnte man deutlich die Unebenheit des Spiegels sehen, aber im ganzen war die Fläche ziemlich gut geblieben. Die Stelle, wo die Fläche am besten aussah, wurde auf der Verlängerung der Druckachse des Spiegelträgers gebracht, und mit Hilfe der Blende konnte ich den folgenden Versuch ausführen. Der Polarisator wurde in seinen vier Lagen eingestellt, und für jede Lage des Polarisators und des Spiegels wurden vier Ablesungen gemacht.

Tabelle VII.

Gedehntes Silber, $\frac{\Delta l}{l} = 0,0027$.

$\varphi = 70^\circ$.

ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2Θ	$\pi - \delta$	2ψ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.
0°	72° 16'	18° 58'	80° 10'	70° 27'	86° 41'	0,0434	0,0475	-0,0041	0,7051	0,7087	-0,0036
30	71 55	17 54	77 32	70 57	85 52	543	519 +	24	7103	7145 -	42
60	70 53	17 53	73 47	72 9	84 54	680	681 -	1	7265	7209 +	56
90	71 42	18 13	71 40	71 38	84 2	790	799 -	1	7186	7215 -	29
120	72 5	18 58	72 55	71 10	84 20	747	755 -	8	7128	7157 -	29
150	72 46	19 8	76 4	70 13	85 12	626	593 +	33	7176	7093 +	83

$$\left. \begin{array}{l} M = 0,0637 - 0,0162 \cdot \cos 2\zeta - 0,0043 \cdot \sin 2\zeta \\ N = 0,7151 - 0,0064 \cdot \cos 2\zeta + 0,0028 \cdot \sin 2\zeta \end{array} \right\} \varphi = 70^\circ.$$

Wir haben daraus

$$\left. \begin{aligned} M_{\parallel} &= 0,0475, & M_{\perp} &= 0,0799 \\ N_{\parallel} &= 0,7087, & N_{\perp} &= 0,7215 \\ n_{\parallel} &= 0,2431, & n_{\perp} &= 0,3915, \\ k_{\parallel} &= 3,627, & k_{\perp} &= 3,535, \\ \alpha_{\parallel} &= 14,92, & \alpha_{\perp} &= 9,03. \end{aligned} \right\} \varphi = 70^{\circ},$$

Stahl.

Bei Stahl konnte ich mit fünf Spiegeln arbeiten, welche ich durch die Buchstaben *A, B, C, D, E* voneinander unterschieden habe. Der Spiegel *E* ist spannungsfrei, die anderen sind aus gedehntem Metall, und zwar sind sie nach der Elongation poliert worden. Die Größe der Elongationen sind in der nebenstehenden kleinen Tabelle gegeben.

Spiegel	Δl l
<i>A</i>	0,021
<i>B</i>	0,108
<i>C</i>	0,055
<i>D</i>	0,013

1. Spannungsfreier Stahlspiegel *E*.

Da der Spiegel *E* scheinbar sehr gut poliert war, habe ich versucht, in verschiedenen Einfallswinkeln zu beobachten, um zu sehen, ob die Gleichungen (1) mit dem Versuch übereinstimmen. Der Spektrometer I wurde benutzt, dessen Polarisator immer in der Lage -45° eingestellt blieb. Vier Ablesungen sind gemacht für verschiedene φ .

Tabelle VIII.
Spannungsfreier Stahl.

φ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2θ	$2J$	$A - \pi$	2ψ	δ	n	k	α
88°	89°38'	76°57'	-81° 8'	13° 2'	88°25'	81°22'	13°12'	2,187	3,287	1,503
85	89 11	59 3	-65 4	30 56	88 38	68 48	41 23	423	4,129	705
80	88 22	40 30	-30 11	49 29	88 36	55 50	66 45	350	3,181	354
77	87 54	36 0	- 6 45	53 58	88 28	54 16	85 7	306	3,193	385
76	87 39	36 32	+ 2 30	53 26	88 15	53 28	91 51	378	3,209	349
75	88 36	36 30	+12 8	53 29	88 58	54 26	98 51	397	3,311	382
70	87 46	44 7	+36 37	45 50	87 50	56 0	120 5	470	3,169	283
65	89 7	51 50	+52 51	38 9	88 52	61 39	135 25	474	3,218	301
Mittel					88°30'			2,373	3,337	1,395

Durch den glatten Verlauf des ψ und δ , und durch die gute Übereinstimmung der n , k und α untereinander (ausgenommen die Zahlen für $\varphi = 88^\circ, 85^\circ$) sind die Gleichungen (1) konstatiert. Wir erhalten also den Mittelwert

$$n_0 = 2,373, \quad k_0 = 3,337, \quad \alpha_0 = 1,395.$$

Drude erhielt $n_0 = 2,41$, $k_0 = 3,40$, $\alpha_0 = 1,41$.

2. Gedehnter Stahlspiegel D.

Der Spiegel ist eingestellt für $\zeta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$, mit dem Einfallswinkel φ gleich 77° , und der Polarisator für seine vier Lagen. Vier Ablesungen wurden jedesmal genommen. Das Resultat ist in der Tabelle gegeben.

Tabelle IX.

Gedehnter Stahl, $\frac{\Delta l}{l} = 0,013$.
 $\varphi = 77^\circ$.

		⊥
$\xi_1 - \xi_2$	$84^\circ 53'$	$85^\circ 19'$
$\eta_1 - \eta_2$	38 6	39 34
2θ	7 47	9 1
2ψ	52 8	50 51
δ	83 54	82 38
n	2,390	2,424
k	3,056	2,953
α	1,279	1,219

Um die Variationen von ψ und δ für verschiedene Azimute des Spiegels zu studieren, wurde der folgende Versuch mit demselben Spiegel gemacht. Der Einfallswinkel φ war, wie früher, 77° und der Polarisator wurde eingestellt in seinen vier Lagen. Die Spannungsrichtung im Spiegel war parallel zur Einfallsebene, wenn die Ablesung des Spiegelträgers $A_0 = 110^\circ$ war, und da die sukzessiven Lagen des Trägers

$$A = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, \dots 330^\circ$$

waren, wenn wir die Beobachtungen auf die \nearrow Lage des Polarisators reduzieren, entsprachen sie

$$\zeta = 70^\circ, 100^\circ, 130^\circ, 160^\circ, 190^\circ, 220^\circ,$$

für die ↗ Lage, während für die ↘ Lage sie entsprachen

$$\zeta = 110^\circ, 80^\circ, 50^\circ, 20^\circ, 170^\circ, 140^\circ.$$

Vier Ablesungen wurden jedesmal genommen.

Tabelle X.

Gedehnter Stahl, $\frac{\Delta l}{l} = 0,018.$

$$q = 77^\circ.$$

Pol.	Δ	ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2θ
↗	0°—180°	70°	87°53'	39°42'	8°52'
	30 —210	100	87 58	39 12	8 21
	60 —240	130	88 36	39 28	8 50
	90 —270	160	88 36	38 44	8 31
	120 —300	10	88 17	38 35	7 54
	150 —330	40	88 7	39 22	7 56
↘	0°—180°	110°	86°32'	39°44'	8°50'
	30 —210	80	86 57	39 50	8 8
	60 —240	50	86 81	39 0	7 40
	90 —270	20	86 54	38 12	7 36
	120 —300	170	87 3	38 36	8 2
	150 —330	140	87 5	39 12	7 59

Daraus erhalten wir:

Tabelle XI.

ζ	2ψ	δ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.
10°	51°49'	83°44'	0,6620	0,6715	-0,0095	0,8542	0,8538	+0,0004
20	52 7	84 8	6686	6727	- 39	8548	8524	+ 24
40	51 8	83 32	6889	6797	+ 92	8470	8497	- 27
50	51 19	83 57	6810	6845	- 35	8460	8487	- 27
70	50 50	82 42	7005	6943	+ 62	8582	8478	+ 54
80	50 34	83 15	6988	6979	+ 4	8487	8482	- 45
100	51 16	83 14	6890	7007	- 117	8580	8500	+ 80
110	50 45	82 42	7018	6995	+ 23	8522	8514	+ 8
130	51 5	82 47	6963	6925	+ 38	8554	8541	+ 13
140	51 11	83 31	6872	6877	- 5	8487	8551	- 64
160	51 45	83 12	6824	6779	+ 45	8597	8560	+ 37
170	51 47	83 87	6778	6748	+ 30	8555	8556	- 1

$$M = 0,6861 - 0,0140 \cdot \cos 2\zeta - 0,0041 \cdot \sin 2\zeta,$$

$$N = 0,8519 + 0,0030 \cdot \cos 2\zeta - 0,0028 \cdot \sin 2\zeta,$$

$$M_{\parallel} = 0,6721, \quad M_{\perp} = 0,7001,$$

$$N_{\parallel} = 0,8549, \quad N_{\perp} = 0,8489,$$

$$n_{\parallel} = 2,399, \quad n_{\perp} = 2,441,$$

$$k_{\parallel} = 3,052, \quad k_{\perp} = 2,959,$$

$$\kappa_{\parallel} = 1,272, \quad \kappa_{\perp} = 1,212,$$

Obwohl die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten von M und N ziemlich groß sind, stimmt das Endresultat mit demjenigen des letzten Versuches sehr gut überein.

3. Gedehnter Stahlspiegel C.

Mit dem Spiegel C wurde eine ähnliche Reihe Beobachtungen gemacht. Es wurde beobachtet in allen vier Lagen des Polarisators. Das Schlüßergebnis ist in der Tab. XII zusammengebracht.

Tabelle XII.

$$\text{Gedehnter Stahl, } \frac{\Delta l}{l} = 0,055.$$

$$\varphi = 77^{\circ}.$$

ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2Θ	δ	2ψ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.
0°	84°14'	35°11'	11° 4'	82°14'	55°22'	0,6394	0,6398	- 0,0004	0,9172	0,9189	- 0,0017
30	84 14	35 14	11 20	82 2 55	21	6414	6414	0	9194	9200	- 6
60	84 14	35 19	11 34	81 51 55	18	6448	6444	- 1	9210	9198	+ 12
90	83 58	35 26	11 25	81 55 55	9	6460	6458	+ 2	9188	9185	+ 3
120	84 11	35 26	11 2	82 11 55	7	6436	6442	- 6	9150	9174	- 24
150	84 0	35 11	11 27	81 58 55	24	6418	6412	+ 6	9210	9176	+ 34

$$M = 0,6428 - 0,0030 \cdot \cos 2\zeta + 0,0001 \cdot \sin 2\zeta,$$

$$N = 0,9187 + 0,0002 \cdot \cos 2\zeta + 0,0013 \cdot \sin 2\zeta.$$

$$M_{\parallel} = 0,6398, \quad M_{\perp} = 0,6458,$$

$$N_{\parallel} = 0,9189, \quad N_{\perp} = 0,9185,$$

$$n_{\parallel} = 2,139, \quad n_{\perp} = 2,161,$$

$$k_{\parallel} = 3,077, \quad k_{\perp} = 3,076,$$

$$\kappa_{\parallel} = 1,438, \quad \kappa_{\perp} = 1,423.$$

4. Gedehnter Stahl A.

Mit dem Spiegel A unter derselben Versuchsanordnung, habe ich das folgende Resultat bekommen.

Tabelle XIII.

Gedehnter Stahl, $\frac{\Delta l}{l} = 0,021$.

$\varphi = 77^\circ$.

ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2Θ	δ	2ψ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.
0°	84° 17' 35" 44'	2° 40'	88° 4' 54" 6'	0,6027	0,6027	+0,0000	0,8320	0,8312	+0,0008		
30	84 26 35 47	2 34	88 8 54 4	6028	6033	- 5	8305	8306	- 1		
60	84 9 35 56	2 34	88 7 53 53	6053	6033	+ 20	8295	8293	+ 2		
90	84 18 35 50	2 16	88 21 53 59	6020	6025	- 5	8283	8286	- 3		
120	84 19 35 44	2 21	88 18 54 6	6007	6019	- 12	8300	8292	+ 8		
150	84 19 35 49	2 24	88 15 54 1	6023	6019	+ 4	8293	8305	- 12		

$$M = 0,6026 + 0,0001 \cdot \cos 2\zeta + 0,0008 \cdot \sin 2\zeta,$$

$$N = 0,8299 + 0,0013 \cdot \cos 2\zeta + 0,0001 \cdot \sin 2\zeta,$$

$$M_{\parallel} = 0,6027, \quad M_{\perp} = 0,6025,$$

$$N_{\parallel} = 0,8312, \quad N_{\perp} = 0,8286,$$

$$n_{\parallel} = 2,413, \quad n_{\perp} = 2,423,$$

$$k_{\parallel} = 3,328, \quad k_{\perp} = 3,332,$$

$$\alpha_{\parallel} = 1,379, \quad \alpha_{\perp} = 1,375.$$

4. Gedehnter Stahlspiegel B.

Die Beobachtung mit dem Spiegel B ergab folgendes:

Tabelle XIV.

Gedehnter Stahl, $\frac{\Delta l}{l} = 0,108$.

$\varphi = 77^\circ$.

ζ	$\xi_1 - \xi_2$	$\eta_1 - \eta_2$	2Θ	δ	2ψ	$M_{\text{beob.}}$	$M_{\text{ber.}}$	Diff.	$N_{\text{beob.}}$	$N_{\text{ber.}}$	Diff.
0°	84° 50' 36" 48'	1° 45'	83° 41' 53" 3'	0,6124	0,6108	+ 0,0016	0,8135	0,8152	- 0,0017		
30	84 36 36 36	2 6	88 26 53 15	6118	6120	- 2	8190	8165	+ 25		
60	84 51 36 44	1 55	88 34 53 7	6124	6144	- 20	8157	8165	- 8		
90	84 41 37 0	2 5	88 25 52 50	6177	6156	+ 21	8145	8152	- 7		
120	84 49 36 49	1 56	88 33 53 2	6137	6144	- 7	8148	8139	+ 9		
150	84 36 36 42	1 40	88 45 53 8	6105	6120	- 15	8135	8139	- 4		

$$M = 0,6132 - 0,0024 \cdot \cos 2 \zeta,$$

$$N = 0,8152 + 0,0015 \cdot \sin 2 \zeta,$$

$$M_{\parallel} = 0,6108, \quad M_{\perp} = 0,6156,$$

$$N_{\parallel} = 0,8152, \quad N_{\perp} = 0,8152,$$

$$n_{\parallel} = 2,485, \quad n_{\perp} = 2,490,$$

$$k_{\parallel} = 3,317, \quad k_{\perp} = 3,298,$$

$$\kappa_{\parallel} = 1,335, \quad \kappa_{\perp} = 1,325.$$

Ergebnisse.

Das ganze Ergebnis der Versuche ist in der Tab. XV zusammengestellt, wo das Zeichen 0 bedeutet, daß die Größe sich auf den normalen, spannungsfreien Zustand, und die Zeichen \parallel bez. \perp , daß sie sich auf den gedehnten Zustand, und zwar auf die Richtung parallel und senkrecht zur mechanischen Spannung beziehen. n ist der Brechungsindex, k der Absorptionskoeffizient und κ der Absorptionsindex, wobei $k = n\kappa$ ist.

Tabelle XV.

	$\frac{\Delta l}{l}$	n_0	n_{\parallel}	n_{\perp}	k_0	k_{\parallel}	k_{\perp}	κ_0	κ_{\parallel}	κ_{\perp}
1 Kupfer		0,7083			1,990			2,815		
2 "	0,026		0,6982	0,7073		1,830	1,817		2,621	2,569
3 "	"		0,6913	0,6952		1,824	1,789		2,638	2,574
4 Silber		0,2934			3,368			11,48		
5 "	0,0027		0,2431	0,3915		3,627	3,535		14,92	9,03
6 Stahl		2,373			3,937			1,395		
7 " D	0,013		2,399	2,441		3,052	2,959		1,272	1,212
8 " D "	"		2,390	2,424		3,056	2,953		1,279	1,219
9 " A	0,021		2,413	2,428		3,328	3,332		1,379	1,375
10 " C	0,055		2,139	2,161		3,077	3,076		1,438	1,423
11 " B	0,108		2,485	2,490		3,317	3,298		1,335	1,325

Man zieht sogleich aus der Tabelle die folgenden Schlußfolgerungen.

1. In allen von mir untersuchten Fällen ist

$$n_{\parallel} < n_{\perp}.$$

2. Nur einen einzigen Fall von dem Stahlspiegel *A* ausgenommen, ist

$$k_{\parallel} > k_{\perp}.$$

Aber da der Unterschied in diesem Falle sehr klein ist, ist es sehr wahrscheinlich, daß die Regel $k_{\parallel} > k_{\perp}$ allgemeine Gültigkeit besitzt.

3. In allen Fällen ist

$$\kappa_{\parallel} > \kappa_{\perp}.$$

4. Was das Verhältnis zwischen den normalen und gespannten Zuständen betrifft, haben wir

$$\text{im Kupfer} \quad n_{\parallel} < n_{\perp} < n_0,$$

$$\text{„ Silber} \quad n_{\parallel} < n_0 < n_{\perp},$$

$$\text{„ Stahl} \quad n_0 < n_{\parallel} < n_{\perp}.$$

Der Spiegel *C* bietet die einzige Ausnahme dar, wo die letzte Beziehung nicht erfüllt ist; aber das gesamte Resultat in ihm weicht sehr viel von dem allgemeinen Verlauf ab, und es liegt die Vermutung nahe, daß die Oberflächenbeschaffenheit im Spiegel *C* nicht einwandfrei war. Leider gestattete mir die für meinen Aufenthalt in Göttingen begrenzte Zeit nicht, die Messung zu wiederholen.

5. Für den Absorptionskoeffizient gelten die Beziehungen

$$\text{im Kupfer und Stahl} \quad k_0 > k_{\parallel} > k_{\perp},$$

während

$$\text{im Silber} \quad k_{\parallel} > k_{\perp} > k_0,$$

abgesehen von der kleinen Abweichung im Stahlspiegel *A*.

6. Endlich für den Absorptionsindex sehen wir

$$\text{im Kupfer und Stahl} \quad \kappa_0 > \kappa_{\parallel} > \kappa_{\perp},$$

$$\text{„ Silber} \quad \kappa_{\parallel} > \kappa_0 > \kappa_{\perp}.$$

Soviel über die qualitativen Beziehungen. Wenn man die quantitativen Verhältnisse ins Auge faßt, findet man gleichfalls einige interessante Resultate. Hier ist das Verhalten von Silber sehr auffallend, wie es in bezug auf den Sinn der Änderung singular war. Obwohl das Probestück am wenigsten

von allen gedehnt ist, findet man beim Silber doch eine kolossale Änderung der Konstanten, und zwar gilt

$$n_0 : n_{\parallel} : n_{\perp} = 1 : 0,83 : 1,33,$$

$$k_0 : k_{\parallel} : k_{\perp} = 1 : 1,08 : 1,05,$$

$$\kappa_0 : \kappa_{\parallel} : \kappa_{\perp} = 1 : 1,30 : 0,79.$$

Bei den anderen Metallen sind die Änderungen viel kleiner; sogar im Stahlspiegel *B*, wo das Metall beinahe bis zu seiner Grenze der Ausdehnung gespannt war, haben wir nur

$$n_0 : n_{\parallel} : n_{\perp} = 1 : 1,047 : 1,049,$$

$$k_0 : k_{\parallel} : k_{\perp} = 1 : 0,994 : 0,988,$$

$$\kappa_0 : \kappa_{\parallel} : \kappa_{\perp} = 1 : 0,957 : 0,950.$$

In bezug auf die numerische Beziehung zwischen den Größen der mechanischen Elongation und der Änderungen in den optischen Konstanten, kann man leider nicht etwas Bestimmtes feststellen. Die Beobachtungen sind nicht genau genug, oder vielmehr die Herstellung der Spiegel müßte noch sorgfältiger möglich sein.

Am Schluß möchte ich gern noch auf eine Frage aufmerksam machen. Woran liegt eigentlich die beobachtete Anisotropie der optischen Konstanten in gedehnten Metallen? Ist sie von molekularer Ursache, oder von größerem Charakter? Wir haben oben gesehen, daß man bei einem gewöhnlichen Spiegel durch die matte Politur einen zu *großen* Brechungs-exponenten n und einen zu *kleinen* Absorptionsindex κ erhalten würde. Durch den Zug bekommt ein isotroper Metallspiegel eine faserige Struktur, wie man sie leicht mit einem Mikroskope konstatieren kann. Es liegt die Vermutung nahe, daß durch diese faserige Struktur der Spiegel sich so verhalten wird, als ob seine Politur in der Richtung der Spannung besser wäre wie senkrecht dazu. Daraus folgt ohne weiteres, daß

$$n_{\parallel} < n_{\perp},$$

$$\kappa_{\parallel} > \kappa_{\perp}$$

sein würde. Ob die beobachtete Anisotropie sich *völlig* durch diese Annahme erklären läßt, kann man nicht sagen. Vielleicht ist es in Wirklichkeit der Fall, daß die optischen Eigenschaften

des ausgedehnten Metallspiegels wirklich anisotropisch sind, aber die oben gesagten Umstände auch mitspielen. Es wird sehr lehrreich sein, eine ähnliche Beobachtung auszuführen mit einem sonst isotropischen Metallspiegel, der, z. B. wie mit einem Gitter, mit genau nach einer Richtung laufenden Kratzen bedeckt ist. Daß durch die Dehnung eine wirkliche optische Anisotropie hervorgerufen worden ist, wird dadurch plausibel, daß man durch die faserige Struktur *allein* die Differenz zwischen n_0 und n_{\parallel} oder n_{\perp} nicht erklären kann. Auch kommen offenbar noch die spezifischen Eigenschaften des betreffenden Metalles in bezug auf die Größe und die Richtung der Änderung in Betracht.

Göttingen, math.-phys. Laboratorium, Mai 1906.

(Eingegangen 15. Juni 1906.)

12. *Phosphoreszenz von Stickstoff und von Natrium; von K. v. Mosengeil.*

Hr. P. Lewis beobachtete bei Kondensatorentladungen in einem mit reinem Stickstoff von einigen Millimetern bis mehreren Zentimetern Druck gefüllten Rohre ein lang andauerndes Nachleuchten.¹⁾

Bei der Wiederholung seiner Versuche verwendete ich ein Rohr von der in Fig. 1 angegebenen Form mit äußeren Elek-

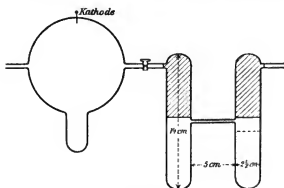


Fig. 1.

troden, welche durch die Schraffierung angedeutet sind. Um die Erscheinung zu erhalten, durfte ich dann nicht Kondensatorentladungen hindurchschicken; dagegen trat sie auf, wenn ich eine Funkenstrecke parallelschaltete. Ich muß bemerken,

1) P. Lewis, Ann. d. Phys. 2. p. 466. 1900; Phys. Rev. 18. p. 125. 1904; Physik. Zeitschr. 5. p. 546. 1904.

daß auch schon bei der gewöhnlichen Induktorentladung ein Effekt vorhanden war, wenn auch schwach und von kurzer Dauer, so daß er nur zu bemerken war, wenn man das Licht der Entladung abblendete.

Wenn man in das Entladungsrohr nach dem von Hrn. E. Warburg beschriebenen Verfahren¹⁾ Natrium einführt, um die letzten Spuren Sauerstoff zu entfernen, so verschwindet, wie Hr. Lewis fand, die Phosphoreszenz, so daß die Vermutung nahe lag, daß die Erscheinung an die Anwesenheit von Sauerstoffresten gebunden sei.

Ich wiederholte den Versuch in der Weise, daß ich das Natrium nicht in das Versuchsrohr selbst einführte, sondern in ein mit diesem durch einen Hahn verbundenes Gefäß und den dort gereinigten Stickstoff in das Entladungsrohr überleitete. Das Nachleuchten fand alsdann in unvermindertem Grade statt.

Ich befreite hierauf den Stickstoff vom Sauerstoff statt nach dem Warburgschen nach dem von Hrn. Goldstein angegebenen Verfahren durch Zerstäuben eines Platindrahtes, der als Kathode in einer Entladung von hohem Potential diente. Auch dies hatte keinen Einfluß auf das Nachleuchten.

Es scheint also doch nicht auf dem Vorhandensein von Sauerstoffspuren zu beruhen; dagegen konnte das Natrium durch seine Anwesenheit im Entladungsrohr das Auftreten der Erscheinung verhindern.

Ich führte deshalb in den einen Schenkel des Entladungsrohres nach dem Warburgschen Verfahren Natrium ein. Als Kathode konnte hierbei die Kathode in dem kugelförmigen Gefäß dienen (Fig. 1), indem man den Verbindungsbahn öffnete. Auch jetzt phosphoreszierte das Rohr; doch zeigte die nähere Untersuchung, daß man es in dem betreffenden Schenkel mit einer ganz neuen Erscheinung zu tun hatte. Es leuchtete hier nämlich nicht mehr der ganze Gasinhalt, sondern nur eine zylindermantelförmige Schicht nächst der Glaswandung. Erhitzte man das Rohr, so nahm der Mantel an Dicke zu und wurde sehr hell, bis der ganze untere Teil des Schenkels ausgefüllt war bis zu der gestrichelten Linie in der Figur, wo

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

das leuchtende Gas scharf abgegrenzt war. Die spektroskopische Betrachtung lehrte, daß das Licht der *D*-Linie angehörte.

Daß Hr. Lewis bei seinen Versuchen nur das Verschwinden der Stickstoffphosphoreszenz nach Einführung des Natriums, dagegen nicht die Erscheinung der Natriumphosphoreszenz beobachtete, ist leicht erklärlich, da es mir bei Versuchen mit einem Rohr von der Gestalt der Fig. 2 gerade so gegangen war, wo das Natrium bei *A* eingeführt worden

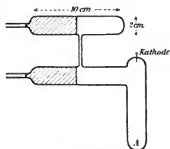


Fig. 2.

war. Vielleicht war hier das Natrium zu weit von der Entladung entfernt, um durch sie zum Leuchten erregt zu werden, während doch genügend Natrium in den Entladungsraum gedrungen war, um die Stickstoffphosphoreszenz zu verhindern.

Ebenso wie das Nachleuchten des Stickstoffs war das Nachleuchten des Natriums bei gewöhnlichem Induktorstrom nur schwach, und stark bei Parallelschalten der Funkenstrecke.

Bei stärkerem Evakuieren auf Bruchteile eines Millimeters nahm die Dauer der Natriumphosphoreszenz, die vorher etwa die gleiche wie die der Stickstoffphosphoreszenz war, bedeutend ab.

Nachdem das Rohr eine Zeitlang mit atmosphärischer Luft gefüllt unbenutzt gelegen hatte, wurde es von neuem mit Stickstoff beschickt. Ohne daß neues Natrium eingeführt worden wäre, trat wieder die Natriumphosphoreszenz auf.

Es wurde noch versucht, ob das Natrium auch in Wasserstoff das Nachleuchten zeige, und in der Tat wurde ein, wenn

auch geringer Effekt erhalten, aber nur, wenn sich die eine äußere Elektrode an der Stelle befand, wo das Natrium eingeführt worden war.

Zusammenfassung der Resultate: Die von Hrn. Lewis beobachtete Phosphoreszenz in Stickstoff beruht nicht auf der Anwesenheit von Sauerstoff. Elektrolytisch eingeführtes Natrium verhindert durch seine Gegenwart im Entladungsraum diese Phosphoreszenz des Stickstoffs. Es ist andererseits selbst der Träger einer Phosphoreszenzerscheinung.

(Eingegangen 30. Mai 1906.)

13. *Zur Frage*
nach der Objektivität der Kombinationstöne;
von E. Waetzmann.

Bekanntlich entstehen besonders starke Kombinationstöne, wenn dieselbe Luftmasse von zwei Primärtönen in heftige Erschütterung versetzt wird. Es ist dies der Fall in der mehrstimmigen Sirene, dem Harmonium und dem Appun-schen Zungenkasten. Werden auf einem der genannten Instrumente beide Primärtöne erzeugt, so bringen die entstehenden Kombinationstöne passend abgestimmte Resonatoren zum Mitschwingen. Damit ist nach Helmholtz bewiesen, daß sie schon im Luftraume außerhalb des Ohres existieren, also objektiv sind.

Sind dagegen die Erregungsstellen der Primärtöne ganz voneinander getrennt und haben keinen mechanischen Zusammenhang, so werden die entstehenden Kombinationstöne durch Resonatoren nicht verstärkt. Auch mit anderen empfindlichen Methoden ist es bisher nicht gelungen, ihre Existenz im Luftraume außerhalb des Ohres nachzuweisen. Deshalb nimmt man in diesem Falle an, daß sie erst im Ohre selbst entstehen, also subjektiv sind, und zwar verlegt Helmholtz ihre Entstehung in das Trommelfell und dessen Adnexa.

Aber auch beim Zustandekommen der ersterwähnten, objektiven Kombinationstöne soll das Trommelfell eine wichtige Rolle spielen, indem der größte Teil der Intensität dieser Töne auch erst durch Schwingungen des Trommelfells hervorgerufen werden soll. Erregt man nämlich in einem Harmonium die Primärtöne durch gesonderte Blasebälge, so hört das Ohr die entstehenden Kombinationstöne nur wenig schwächer als bei der gewöhnlichen Anordnung; dagegen bringen diese

Kombinationstöne Resonatoren nicht mehr zu deutlichem Mitschwingen.¹⁾

Unlängst hat nun K. L. Schäfer Versuche veröffentlicht²⁾, die geeignet scheinen, die Helmholtzsche Hypothese von der Entstehung der subjektiven Kombinationstöne im Trommelfell zu stützen. Er wies nämlich nach, daß, wenn zwei getrennte Primärtöne, z. B. zwei Stimmgabeltöne, gleichzeitig im Telephon erklingen, ihre Kombinationstöne Resonatoren zum Mittönen bringen können. Hierzu möchte ich erwähnen, daß bereits 1886 O. Lummer³⁾ mit einer im Prinzip gleichen Versuchsanordnung die objektiven Kombinationstöne eines Harmoniums verstärkt und ferner auf die Möglichkeit hingewiesen hat, mit dieser Methode die Objektivität auch von Kombinationstönen *getrennter* Primärtöne nachzuweisen. Von der Annahme ausgehend, daß sämtliche Kombinationstöne objektiv, bei getrennten Erregungsstellen der Primärtöne aber zu schwach seien, um Resonatoren zu erregen, schreibt er: „Es bleibt nun einer weiteren Untersuchung vorbehalten, mittels des Mikrophonresonators die von Hrn. v. Helmholtz theoretisch bewiesene objektive Existenz der Kombinationstöne auch beim Zusammenklänge getrennter Klänge, vor allem aber starker einfacher Stimmgabeltöne und gedackter Pfeifen nachzuweisen.“ Allerdings wissen wir heute, daß man aus den Versuchen O. Lummers noch keine Schlüsse auf die Existenz der Kombinationstöne schon im Luftraum ziehen dürfte, sondern daß in diesem Falle die Kombinationstöne wahrscheinlich in der schwingenden Telephonmembran entstehen. O. Lummer hat auch gemeinsam mit v. Helmholtz versucht, mit Hilfe der äußerst empfindlichen Membranen aus Glyzerinseifenlösung, die über Resonatoröffnungen gespannt wurden, die Objektivität der Kombinationstöne bei getrennten Primärquellen nachzuweisen. Diese Methode litt aber an dem großen Übelstande, daß sich der Eigentön der Lamelle durch Verdunstnsten andauernd ändert.

Man kann nun diese Schwierigkeit umgehen, wenn man

1) H. v. Helmholtz, *Lehre v. d. Tonempfindungen*. 5. Ausg. p. 261.

2) K. L. Schäfer, *Ann. d. Phys.* 17. p. 572 ff. 1905.

3) O. Lummer, *Verh. d. Physik. Gesellschaft*. p. 68. ff. 1886.

das Phänomen der Schwebungen benutzt. Bekanntlich verhalten sich Kombinationstöne in Zusammenklängen wie primäre Töne. Sie geben also auch unter geeigneten Bedingungen untereinander oder mit primären Tönen Schwebungen. Diese Schwebungen zwischen einem primären Ton und einem Kombinationston lassen sich nun an Glycerinseifenlamellen sichtbar machen, auch wenn der Kombinationston durch voneinander getrennte Primärtöne hervorgebracht ist. Damit ist dann bewiesen, daß die beiden schwebenden Töne, und somit der Kombinationston außerhalb des Ohres existieren kann.

Die Öffnung eines auf den Differenzton $n - m$ zweier Primärtöne von den Schwingungszahlen n und m abgestimmten Königschen Resonators wird mit einer Lamelle aus Glycerinseifenlösung überzogen. Erklängt nun irgend ein Ton in genügender Stärke, so bilden sich in der Lamelle ihm entsprechende stehende Wellen aus. Als Tonquellen wurden hauptsächlich Königsche Stimmgabeln auf Resonanzkästen benutzt. Beim Zusammenklänge zweier Primärtöne überlagern sich in der Lamelle die beiden ihnen entsprechenden Wellenformen zu einer resultierenden. In dieser einen Kombinationston als Komponente direkt nachzuweisen, ist mir auch nicht gelungen. Schlägt man aber außer den beiden Stimmgabeln von den Schwingungszahlen n und m leise noch eine dritte von der Schwingungszahl $n - m \pm \delta$ an, wo δ etwa zwischen 1 und 10 variiert, so zeigt die Lamelle die jetzt auftretenden Schwebungen an. Sie zuckt nämlich im Takte derselben auf und nieder, und zwar als Ganzes oder in Teilen, je nach ihrer Größe und den Schwingungszahlen der benutzten Töne. Um diese Zuckungen sichtbar zu machen, wurde an der Lamelle aus ca. 1 m Entfernung eine Glühlampe gespiegelt, deren Spiegelbilder, zum Teil mit einem Mikroskop von geringer Vergrößerung, beobachtet wurden. Das Phänomen ist aber so deutlich, daß es sich bequem auch mit bloßem Auge verfolgen läßt. Natürlich scheinen bei der beschriebenen Beobachtungsart die Zuckungen nicht genau senkrecht, sondern etwas seitlich zu erfolgen. Das Phänomen tritt nicht auf, solange nicht jeder der drei primären Töne (von den Schwingungszahlen n , m und $n - m \pm \delta$) für sich die Lamelle in stehende Schwingungen versetzt. Hieraus darf man aber nicht

den Schluß ziehen, daß die Kombinationstöne im *Lufttraume* noch nicht vorhanden sind; sie könnten dort ja nur zu schwach sein, um mit der hier angewandten Methode nachgewiesen werden zu können. Man wird also vorläufig nur soviel sagen, daß in der Schwingungsform der Lamelle jedenfalls ein Kombinationston (bei meinen bisherigen Versuchen stets der Differenzton erster Ordnung) als Komponente enthalten ist.

Es gibt nun für die Ausbildung des Kombinationstones in der Lamelle ein Optimum des Intensitätsverhältnisses der beiden Primärtöne. Dieses Optimum besteht für den Differenzton erster Ordnung ungefähr in Intensitätsgleichheit, falls die Schwingungszahlen beider Primärtöne von der Schwingungszahl, auf welche der Resonator abgestimmt ist, weit ab liegen. In diesem Falle bringt jeder der beiden Primärtöne, bei gleicher Intensität, in der Lamelle Schwingungen von annähernd gleicher Amplitude hervor. Bei einer Beobachtung, die ich machte, war z. B. $n = 700$, $m = 500$, $n - m - \delta = 195$, so daß sich also fünf Schwebungen pro Sekunde zwischen $n - m$ und $n - m - \delta$ ergaben. Bei etwa gleicher Intensität der Primärtöne von den Schwingungszahlen 700 und 500 waren die Zuckungen der Lamelle sehr deutlich ausgeprägt, wenn der Resonator auf etwa 200 Schwingungen abgestimmt war. Nimm ich jetzt, ohne im übrigen etwas zu ändern, einen auf 500 Schwingungen abgestimmten Resonator, so wurde das Phänomen sehr verwaschen und undeutlich. Jetzt versetzt nämlich der Ton von der Schwingungszahl 500 die Lamelle in ungleich viel stärkere Schwingungen als der von der Schwingungszahl 700. Wird die Intensität des letzteren entsprechend verstärkt, oder die des ersteren entsprechend geschwächt, so sind die Zuckungen im Takte der Schwebungen wieder gut zu verfolgen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß der Ton von der Schwingungszahl 195 nicht von vornherein zu schwach war, um auch eine über den auf 500 Schwingungen abgestimmten Resonator gezogene Lamelle noch zu erregen. In diesem Falle muß natürlich auch seine Intensität etwas gesteigert werden, ein für unsere augenblickliche Betrachtung übrigens nur nebensächlicher Vorgang. Ein Analogon für die eben beschriebene Erscheinung an Seifenlamellen ist die Tatsache, daß es auch

für das Hören der Kombinationstöne ein Optimum des Stärkeverhältnisses der Primärtöne gibt.

Es bleibt noch zu erklären, warum der Resonator immer auf den zu beobachtenden Kombinationston und seinen Nachbarten abgestimmt sein soll. Prinzipielle Gründe hat das nicht, sondern nur praktische, da anderen Falles die Versuche komplizierter werden können. Muß nämlich der Nachbar des Kombinationstones große Stärke haben, ehe er die Lamelle in Schwingungen versetzen kann, was ja eintritt, sobald der Resonator beträchtlich gegen ihn verstimmt ist, so werden damit auch seine harmonischen Obertöne sehr stark. Dann können diese aber eventuell schon mit einem der Primärtöne Schwebungen geben, welche die Lamelle natürlich auch anzeigen würde. Die Versuche bleiben deshalb ja immer noch eindeutig, weil die Schwebungen, die durch einen der Obertöne hervorgerufen werden, schneller sind als die von dem Grundton und seinem Nachbarten herrührenden; es sind jetzt aber doch mehrere Erscheinungen übereinander gelagert und die Einfachheit und Deutlichkeit des Versuches geht verloren. Natürlich habe ich bei allen Versuchen sorgfältig darauf geachtet, daß ich nicht durch Obertöne getäuscht wurde. Zunächst wurde eben der Resonator auf den Differenzton und seinen Nachbarten abgestimmt, um die Obertöne von vornherein möglichst ganz auszuschließen. Außerdem wurden aber bei jedem Versuch die drei Stimmgabeln der Reihe nach einzeln plötzlich angehalten. Verschwanden dann sofort die Schwebungen und damit auch die Zuckungen der Lamelle, so war damit einwandfrei erwiesen, daß man es tatsächlich mit Schwebungen zu tun hat, die von einem *Kombinationston* nebst Nachbarten herrühren. Übrigens war das beschriebene Phänomen in den meisten Fällen so deutlich, daß z. B. Beobachter, welche die immerhin ziemlich leisen Schwebungen mit dem Ohr nur schwer erkennen konnten, diese deutlich hörten und den Takt richtig angaben, nachdem sie die Schwingungen der Lamelle beobachtet hatten.

Von Bedeutung für gutes Gelingen der Versuche ist die Art der Glycerinseifenlösung. Am besten eignet sich eine leichtflüssige, nicht zu zähe Lösung, da sonst die Spannungen in der Lamelle sehr stark sind und diese dadurch unempfindlich

wird. Bei einer leichtflüssigen Lösung krümmt sich die Lamelle bei horizontaler Stellung der Resonatoröffnung infolge der Schwere nach innen konvex. Außerdem herrschen aber infolge der Adhäsion etc. an den Rändern der Öffnung noch Spannungen, welche die peripheren Teile etwas konvex nach außen zu krümmen suchen. Hängt der Lamelle noch ein kleiner Tropfen der Flüssigkeit an, und ist die Resonatoröffnung ein wenig gegen die Horizontale geneigt, so daß die Haupteinbuchtung etwas seitlich liegt, (diesen Zustand kann man nur für kurze Zeit und für nicht zu starke Schwingungen der Lamelle erhalten), so dürften damit die Form- und Spannungsverhältnisse des Trommelfells in einiger Annäherung nachgeahmt sein. Wenn daher das Trommelfell durch zwei Primärtöne von passendem Intensitätsverhältnis in Schwingungen versetzt wird, so wird man annehmen dürfen, daß in der resultierenden Schwingungsform den Kombinationstönen entsprechende Komponenten enthalten sind. Damit will ich aber nicht sagen, daß das Trommelfell der einzig mögliche Entstehungsort für die Kombinationstöne im Ohre ist. Ebenso wenig möchte ich hier die Frage erörtern, ob die Unsymmetrie des Trommelfells, bez. der Lamelle, bei der Entstehung der Kombinationstöne eine Rolle spielt und eventuell welche. Das prinzipiell Wichtige an den beschriebenen Versuchen scheint mir folgendes zu sein: *Es werden Schwebungen zwischen einem Kombinationston und einem ihm benachbarten Ton sichtbar gemacht; es läßt sich also unter geeigneten Bedingungen ein Kombinationston außerhalb und — was mir nicht unwichtig zu sein scheint — ohne Zuhilfenahme des Ohres nachweisen, und zwar darf hierbei der Kombinationston auch von getrennten Primärtonquellen herühren.*

Helmholtz nahm an, überall da, wo die Schwingungen eines Mediums, welches von beiden Primärtönen erregt wird, so heftig werden, daß die rücktreibende Kraft auch noch von dem Quadrat der Amplitude abhängt, sind in der resultierenden Schwingungsform Komponenten enthalten, welche Kombinationstönen entsprechen. Das Quadrat der Amplitude erhält aber Einfluß, sobald die Schwingungen nicht mehr als unendlich klein betrachtet werden können. In Wirklichkeit haben wir es nun immer mit Schwingungen zu tun, die streng genommen

nicht unendlich klein sind, sondern je nach den in Betracht kommenden Größenverhältnissen nur eine mehr oder weniger gute Annäherung an diesen Fall ergeben. Hiernach besteht also zwischen objektiven und subjektiven Kombinationstönen nur ein gradueller Unterschied. Erklingen zwei Primärtöne, so kann die Amplitude der resultierenden *Luftschwingung* vielleicht annähernd als unendlich klein angesehen werden, das würde also heißen, die objektiven Kombinationstöne sind äußerst schwach, eventuell gar nicht nachweisbar. Erregen jetzt dieselben Primärtöne das *Trommelfell*, so braucht die Amplitude der resultierenden *Trommelfellschwingung* nicht angenähert unendlich klein zu sein, das würde besagen, die im Trommelfell entstehenden Kombinationstöne können sehr stark sein. Mit den oben beschriebenen Versuchen ist nun gezeigt, zwei Primärtöne, die einen im *Lufttraum* nachweisbaren Kombinationston nicht ergeben, erregen eine *Seifenmembran* tatsächlich zu Schwingungen, in denen ein Kombinationston leicht nachweisbar ist. Hierdurch scheint mir die Helmholtzsche Ableitung der Kombinationstöne eine starke Stütze zu erhalten, wenn auch zugegeben werden muß, daß sie in *Einzelheiten* manche Unrichtigkeit enthält.

Für die Richtigkeit der Helmholtzschen Auffassung spricht wohl ferner folgender Versuch: Hat man zwei Königsche Stimmgabeln, z. B. von den Schwingungszahlen 750 und 450, getrennt voneinander zum Tönen gebracht, so ist der Differenzton erster Ordnung von 300 Schwingungen pro Sekunde nur ziemlich schwach zu hören. Hält man jetzt die Stiele beider Stimmgabeln aneinander, so erklingt der Differenzton sofort bedeutend lauter, so daß man ihn noch deutlich auf einige Meter Entfernung hört. Ob er jetzt durch einen passend abgestimmten Resonator verstärkt wird, ist mir freilich sehr zweifelhaft, obwohl ein Beobachter mit gut ausgeprägtem absoluten Tonbewußtsein ein deutliches Mitklingen des an das Ohr gehaltenen Resonators zu hören meint. Setzt man aber die Stimmgabeln mit zusammengehaltenen Stielen auf einen für einen Ton von der Schwingungszahl 300 abgestimmten Holzresonator auf, wie sie zur Verstärkung von Stimmgabeltönen allgemein angewandt werden, so wird derselbe sofort zu so starkem Mitschwingen gebracht, daß man diesen Versuch bequem einem größeren

Anditorium vorführen kann. Jetzt wird der Ton von der Schwingungszahl 300 natürlich auch in einem an das Ohr gehaltenen, passend abgestimmten Resonator verstärkt gehört. Neben dem Differenzton von 300 Schwingungen hört man übrigens beim Zusammenhalten der Stimmgabeln infolge der unharmonischen Nebentöne ein unangenehmes Knarren und Klirren, das je nach der Art, wie die Stimmgabeln gerade aneinander gedrückt werden, mehr oder weniger stark ist.

Die Tatsache, daß der Differenzton durch das Zusammenhalten der tönenden Stimmgabeln verstärkt wird, darf man vielleicht damit erklären, daß sich der Eigenschwingung in dem Stiele jeder einzelnen der beiden Stimmgabeln die Schwingungsperiode der anderen überlagert. Damit wären dann schon in jeder Stimmgabel für sich die Bedingungen für das Zustandekommen der Kombinationstöne gegeben, da man die Schwingungsamplituden nicht als unendlich klein anzusehen braucht. Allerdings müßte man dann eigentlich bei der ziemlich bedeutenden Intensität des Differenztones erwarten, daß er auch durch die Luft hindurch passend abgestimmte Resonatoren zum Mitschwingen bringt, was mir, wie gesagt, sehr zweifelhaft ist. Daß beim Ansetzen der beiden Stimmgabeln auf den an 300 Schwingungen abgestimmten Resonator dieser mittönt, ist vielleicht auch noch kein einwandfreier Beweis für die Existenz des Differenztones außerhalb des Ohres. Es wäre nämlich denkbar, daß unter geeigneten Bedingungen die 300 Maxima der Amplitude in der aus den beiden Primärschwingungen resultierenden Stimmgabelbewegung es sind, welche den Resonator zum Mitschwingen bringen, oder daß sie wenigstens dabei mitwirken. Hiermit ist nicht gesagt, daß diese 300 Maxima auch die Ursache für die Empfindung des Tones von der Schwingungszahl 300 sein könnten.

Mit Hilfe von Summationstönen läßt sich die Frage, ob die Schwingungsmaxima in der angegebenen Weise wirken können, auch nicht entscheiden. Abgesehen davon, daß ihre Intensität im allgemeinen zu gering ist, lassen sie sich überall da, wo sie bisher beobachtet worden sind, als Differenztöne höherer Ordnung auffassen. Es müßte also erst untersucht werden, ob den Summationstönen selbständige Existenz neben den Differenztönen zukommt.

Gegen die Annahme, daß die Schwingungsmaxima den Resonator zum Mittönen bringen könnten, darf man freilich geltend machen, daß dieselben im allgemeinen gar nicht einzelne scharf ausgeprägte Erhebungen sind, sondern graphisch aus mehreren nicht sehr verschieden großen Erhebungen bestehen. Man wird also wohl annehmen dürfen, daß tatsächlich Resonatoren nur durch sinusförmige Schwingungen von der Periode ihrer Eigenschwingung erregt werden; für den vorliegenden Fall möchte ich es aber noch nicht mit Bestimmtheit behaupten.

Breslau, Physik. Institut, den 16. Juni 1906.

(Eingegangen 19. Juni 1906.)

14. *Zur Geschichte der multiplen Resonanz; von A. Garbasso.*

Die Diskussion über die multiple Resonanz ist durch eine Arbeit des Hrn. Paetzold¹⁾ neuerdings wieder ins Leben gerufen worden, und es hat sich darüber eine Polemik entwickelt, an welcher die Herren Aschkinass²⁾ und Schaefer u. Laugwitz³⁾ in lebhafter Weise teilgenommen haben. Was nun die Bedeutung und Beweiskraft unserer Versuche betrifft, so glaube ich, nach den Ausführungen der genannten Herren, ohne weiteres weiter gehen zu dürfen; ich bin nämlich überzeugt, daß der ganze Streit auf einem Mißverständnis beruht.

Von allgemeinem Interesse dürfte dagegen sein, die Stellung von H. Hertz zur Frage zu schildern, wie ich sie aus brieflichen Mitteilungen zu entnehmen vermag. Man wird sich leicht überzeugen lassen, daß der unvergeßliche Meister in seinen letzten Lebensjahren einer etwas anderen Meinung wie vorher gewesen ist, und daß ich selbst, so wie Aschkinass und Schaefer, seinem Winke in treuer Weise gefolgt bin.

Wie die Herren Schaefer und Laugwitz in ihrer Entgegnung zu Paetzold ganz richtig angegeben, war ich bei meiner ersten Arbeit noch der Überzeugung, daß eine Entscheidung zwischen den Anschauungen von Sarasin und De la Rive, und Poincaré und Bjerknes doch möglich sei; die Bedeutung meiner Versuche als elektromagnetisches Analogon für die selektive Absorption des Lichtes war mir dabei gänzlich entgangen. Darauf wurde ich aber durch H. Hertz hingewiesen.

Nachdem ihm die Resultate meiner Untersuchungen über den Einfluß von Resonatorsystemen auf durchgehende Strahlen

1) M. Paetzold, *Ann. d. Phys.* **19.** p. 116. 1906.

2) E. Aschkinass, *Ann. d. Phys.* **19.** p. 841. 1906.

3) Cl. Schaefer u. M. Laugwitz, *Ann. d. Phys.* **20.** p. 355. 1906.

elektrischer Wellen bekannt geworden waren¹⁾, schrieb er mir aus Santa Margherita (5./IV. 1893):

„ . . . L'expérience que vous me décrivez est intéressante au plus haut degré et extrêmement beau, je voudrais bien l'avoir inventé et exécuté. C'est une petite image de l'absorption sélective de la lumière par les corps colorés. J'ai éprouvé un grand plaisir en lisant votre description.

In demselben Briefe äußerte sich Hertz mit großer Schärfe über die Frage der multiplen Resonanz, er fügte nämlich hinzu:

„ . . . la courbe peut bien être décrite par cette fonction simple $e^{-\alpha} \sin \beta x$, et pour cela on dira que certainement elle a cette période définie de π/β . Mais si vous voulez la représenter par une somme d'ondes non amorties, vous devez prendre non pas une série de Fourier, mais bien une *intégrale* de Fourier et là dedans vous trouverez toutes les longueurs d'ondes possibles. De façon que ce soit tout à fait selon votre bonne volonté, de dire ou: C'est une onde de période unique mais fortement amortie, ou c'est une superposition d'ondes non amorties de toutes les longueurs possibles, où certaines longueurs prévalent.

Le véritable mouvement peut être décrit des deux manières et *participe de quelque sorte des qualités, qui découlent des deux manières de voir.*“

Vergleicht man diese Sätze mit früheren Ausführungen des großen Meisters²⁾, so muß man wie gesagt schließen, daß seine Meinung inzwischen doch eine gewisse Umwandlung erlitten hatte.

1) Meine Arbeit wurde der *R. Accademia delle Scienze* in Turin in der Sitzung vom 19. März 1893 vorgelegt, und ich hatte die Druckproben Prof. Hertz zugeschiekt.

2) Man vgl. z. B. den bekannten Brief an Poincaré (*Electricité et Optique* 2. p. 251. 1891):

„ . . . si nous voulons représenter la forme A comme une somme de sinus, nous n'aurons qu'un seul membre. Si nous voulons représenter la forme B , nous devons employer une intégrale de Fourier qui contiendra un nombre infini de sinus de toutes longueurs. Mais on ne saurait dire pour cela que la forme B n'ait pas de période distincte *ni qu'elle soit équivalente à un spectre continu.*“

Den geschilderten Anschauungen habe ich nachher eine mathematische Formulierung zu gehen versucht, welche mit der Genehmigung von Prof. Hertz in meinem Aufsätze „*Sulla riflessione dei raggi di forza elettrica*“¹⁾ veröffentlicht wurde. In dieser Abhandlung habe ich nämlich die Gleichung

$$e^{-\alpha t} \sin b t = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \sin \alpha t d\alpha \left[\frac{a}{(a-b)^2 + \alpha^2} - \frac{a}{(a+b)^2 + \alpha^2} \right]$$

entwickelt; damals war mir, so wie Prof. Hertz, leider entgangen, daß ganz ähnliche Rechnungen für andere Zwecke schon von Lord Rayleigh anggeführt worden waren, worauf mich später Lord Rayleigh selbst in freundlicher Weise aufmerksam machte.

Die Versuche, welche in der genannten Arbeit beschrieben wurden, hat nun H. Hertz wieder als Modelle für optische Erscheinungen aufgefaßt. Am 19. Mai 1893 schrieb er nämlich ans Bonn:

„ . . . ce sont des analogies très belles et nouvelles à la lumière.“

Zum Schluß möge mir gestattet sein, noch folgenden Satz anzuführen, welcher in eben demselben Brief sich befindet und die Stellung von H. Hertz der Theorie der multiplen Resonanz gegenüber noch schärfer charakterisiert:

„ . . . On ne peut pas trouver un experimentum crucis, comme vous le dites exactement, parce que ce n'est pas une question expérimentale.“

Genua, Physik. Institut d. k. Univ.

1) Der *R. Accademia delle Scienze* in Turin in der Sitzung vom 3. Juli 1893 vorgelegt.

(Eingegangen 22. Juni 1906.)

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 20.

1. *Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heusterscher ferromagnetisierbarer Manganlegierungen*¹⁾; von E. Take.

I. Einleitung.

Zunächst werde ich mit kurzen Worten auf die Natur der Bronzen eingehen, welche Hr. Heusler durch Legieren des 80 proz. Mangankupfers des Handels mit verschiedenen Mengen Aluminium herstellte. Magnetometrische Untersuchungen²⁾ dieser Legierungen ergaben, daß dieselben trotz der äußerst geringen Magnetisierbarkeit³⁾ der Bestandteile zum Teil eine

1) Vorläufige Mitteilungen in der Sitz. d. Gesellsch. zur Beförderung d. ges. Naturw. zu Marburg v. 13. August 1904; Sitzungsber. (8) 14. p. 35—49. 1905 und in der Sitzung d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. vom 3. März 1905; Verb. 7. p. 133—145. 1905. Anschriftliche Publikation in den Schriften der Marburger Gesellsch. (4) 15. p. 299 ff. 1906. Marburg, N. G. Elwert.

2) Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle. Von Fr. Heusler und — unter Mitwirkung von F. Richarz — von W. Starck und E. Haupt, Schriften d. Gesellsch. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg (5) 13. p. 237—300. 1904. Marburg. N. G. Elwert; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 219—232. 12. Jnni 1903; Zeitschr. f. angew. Chemie 1904. p. 260.

3) Über die Suszeptibilität von Cu, Al, Mn, Sb, Bi und Sn finden sich in der Litteratur folgende Angaben: Kupfer hat (Dressel, Lehrb. d. Physik, 2. Aufl. p. 680. 1900) die Suszeptibilität $\kappa = -1,27 \cdot 10^{-6}$; für elektrolytisches Kupfer fand Königsberger $\kappa \cdot 10^6 = -0,82$ (A. Winkelmann, Handb. der Physik (1) 5. p. 265. 1905). Für Aluminium ist $\kappa \cdot 10^6 = +1,88$ (A. P. Wills, Phil. Mag. (5) 45. p. 443. 1898). Über die Suszeptibilität des Mangans zeigen die Angaben der verschiedenen Autoren einige Differenzen: nach E. Seckelson (Wied. Ann. 67. p. 37. 1899) ist elektrolytisches Mangan (Bunsen) sehr wenig magnetisierbar. Kürzlich sind im Physikalischen Institut zu Marburg von Hrn. W. Gebhardt verschiedene Manganproben auf ihre Magnetisierbarkeit hin untersucht worden, es ist $\kappa \cdot 10^6$ von der Größenordnung + 50. Antimon und Wismut sind diamagnetisierbar; es sind $\kappa \cdot 10^6 = -5,2$ (Ettinghausen) bez. $-ca. 14,5$ (A. Winkelmann, l. c. (1) 5. p. 265 u. 266. 1905). Für die Suszeptibilität des Zinns fand E. Seckelson (Wied. Ann. 66. p. 722. 1898) im Mittel den Wert $\kappa = +0,32 \cdot 10^{-6}$.

Das von Hrn. Heusler verwendete Mangankupfer enthält übrigens noch geringe Spuren Fe. Um die eventuell hierdurch bedingte Magnetisier-



sehr große Suszeptibilität besitzen. Der höchste Sättigungswert der Magnetisierbarkeit ist etwa ein Drittel so groß wie derjenige des magnetisch besten Eisens. Weiter ergab sich, daß zunächst mit wachsendem Aluminiumgehalt die Magnetisierbarkeit zunimmt; für den Fall, daß das Atomverhältnis von Mangan zu Aluminium gleich 1 wird, scheint die Suszeptibilität ihr Maximum zu erreichen und von da ab wieder langsam abzunehmen.

Hr. Hensler stellte auch noch Legierungen her, welche sich von den obigen nur durch einen geringen Bleizusatz unterschieden. Durch letzteren wird die Magnetisierbarkeit nicht unerheblich verstärkt; so ergibt z. B. die bleihaltige Bronze P 10 für ein Feld von 150 absoluten Einheiten eine Induktion \mathfrak{B} gleich etwa $6500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Versuche, durch Legieren des 30 proz. Mangankupfers mit Zinn, Antimon, Wismut¹⁾, Arsen oder Bor ferromagnetisierbare Körper zu erhalten, hatten weniger Erfolg. Die Antimon- und Wismutlegierungen, sowie diejenigen des Arsens und Bors, waren zu schwach magnetisierbar, um einen Vergleich zu ermöglichen; etwas stärker ergab sich die Suszeptibilität der Zinn-Mangan-Kupferverbindungen, der größte Wert der Induktion \mathfrak{B} wurde gleich 1500 absoluten Einheiten für ein Feld von 150 C.G.S. ermittelt. Es scheint hier ein Maximum der Magnetisierbarkeit zu existieren für den Fall, daß das Atomverhältnis von Mangan zu Zinn gleich 3 wird.

Ferner hat Hr. Hensler in Gemeinschaft mit den Herren W. Starck und E. Haupt sehr interessante Resultate über die starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften dieser Bronzen von ihrer thermischen Vorgeschichte ermittelt, welche Abhängigkeit insbesondere auch schon für die Hysterese konstatiert²⁾ wurde (p. 273 [37]). Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die ausführliche Publikation³⁾ verwiesen.

barkeit zu ermitteln, wurde Mangankupfer mit *absichtlich hoch* gewähltem Eisengehalt untersucht. Indessen erwies sich selbst ein 1,2 Proz. Eisen enthaltendes Mangankupfer als magnetometrisch unmeßbar (E. Haupt, l. c. p. 261 u. 267). Der Eisengehalt der Heuslerschen Bronzen schwankt um etwa 0,4 Proz. herum.

1) Vgl. Anm. 3, p. 849.

2) Bestätigt von A. Gray (Glasgow), Proc. of the Roy. Soc., Ser. A, 77. Nr. A 516. p. 256. 1906.

3) Vgl. Anm. 2, p. 849.

Diese im Marburger Institut gemachten Beobachtungen sind bestätigt bez. erweitert worden durch die Herren Austen¹⁾; Gumlich²⁾, Wedekind³⁾, Hadfield⁴⁾ und Fleming.⁵⁾

Es bietet nun offenbar ein großes Interesse, die Umwandlungserscheinungen dieser hochinteressanten Legierungen zu studieren, und zwar sowohl die Temperaturen, bei denen eine plötzliche Änderung bez. der Verlust der *ferromagnetischen* Natur dieser Körper erfolgt, wie allgemein diejenigen Punkte, welche sich beim Überschreiten der Trennungslinien zweier Phasen als Umwandlungspunkte zu erkennen geben.

Zur Untersuchung dieser Fragen stellte mir Hr. Heusler bereitwilligst mehrere seiner Legierungen zur Verfügung. Die Umwandlungen derselben habe ich nach *zwei* Methoden untersucht: Zunächst ermittelte ich ihre magnetischen Umwandlungspunkte durch ballistische Messungen mittels Hopkinsonschen Schlußjoches. Gleichzeitig — in *wechselnder* Folge — be-

1) L. Austen, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 211. 1904.

2) E. Gumlich, Ann. d. Phys. 16. p. 535—550. 1905.

3) E. Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905. p. 850; vgl. Heusler, Ber. d. Ges. z. Befördg. d. ges. Naturw. zu Marburg 7. p. 98. 1905.

4) R. A. Hadfield, Chem. News 90. p. 180. 1904; vgl. Chem. Centralbl. 2. p. 1440, 1627. 1904.

5) J. A. Fleming u. R. A. Hadfield, Proc. of the Roy. Soc. 76 A. p. 271. 1905. Hierüber schreibt Hr. Heusler in den Ber. d. Gesellsch. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 7. p. 98—99. 1905: „Hr. Hadfield, welchem ich auf seinen Wunsch Proben meiner Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen überlassen hatte, hat dieselben der British Association vorgelegt und neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. J. A. Fleming eigene Versuche an Ringen aus Manganaluminiumkupfer mitgeteilt, die er selbst gegossen hatte. Diese Publikation hat die von Fleming und Hadfield wohl kaum erwartete Folge gehabt, daß in amerikanischen, österreichischen und sogar deutschen Zeitschriften Referate erschienen, in welchen die genannten Autoren als die Entdecker der magnetischen Manganlegierungen bezeichnet — The Electrician 1905; Elektrical World and Engineer (New York) 1. Juli 1905. p. 15; Wiener elektr. techn. Neuigkeitsanzeiger 1905. p. 79, 90 — oder in denen wenigstens (Beihl. 29. p. 987. 1905) nicht erwähnt wird, daß die von Fleming u. Hadfield mitgeteilten Tatsachen nur eine Bestätigung der von meinen Mitarbeitern W. Starck u. E. Haupt ausgeführten Messungen bieten. Zu meinem Bedauern muß ich feststellen, daß die Herren Fleming u. Hadfield meine Abhandlungen nicht zitiert, auch nicht bemerkt haben, daß quantitative Messungen in großem Umfange bereits vorlagen. Es ist also nicht ausschließlich die Schuld der betreffenden Referenten, wenn sie so irreführende Referate verfaßt haben.“

stimmte ich auf Veranlassung von Hrn. F. Richarz in einem Dilatometer den Verlauf der Längenänderungen dieser Bronzen bis zu 300° . Letztere Versuche wurden alsdann noch bis zu Temperaturen von ca. 520° ausgedehnt.

Inzwischen hat auch Hr. Bruce V. Hill¹⁾ Versuche in dieser Richtung angestellt, anscheinend ohne Kenntnis von meiner vorläufigen Veröffentlichung, insbesondere der Stelle p. 145 der Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch., gehabt zu haben. Seine Messungen bestätigen die auch von mir bereits gefundenen Resultate, indessen ist der Rahmen meiner Beobachtungen noch um vieles weiter gezogen als bei den Versuchen des Hrn. Hill.

Ungleich empfindlicher als die dilatometrische ist die *thermo-* *metrische* oder *kalorimetrische* Methode²⁾; ihr verdanken wir auch auf dem Gebiete der Eisen-Kohlenstoffverbindungen unsere eingehendsten Kenntnisse. Es sollen daher auch in dieser Richtung Messungen vorgenommen werden, mit deren Vorbereitungen im physikalischen Institute zu Marburg bereits begonnen ist. Hierbei muß man beachten, daß sich nach *einer* dieser Methoden nicht *alle* Umwandlungserscheinungen unbedingt ergeben müssen, daß nämlich in Gegenden, wo sich ein vollständig normales Verhalten der Dilatation oder des Temperaturanstieges zeigt, dennoch Umwandlungspunkte liegen können. Allgemein könnte man ja zur Bestimmung von Umwandlungspunkten die Abhängigkeit irgend einer Eigenschaft von der Temperatur bei konstantem Drucke bestimmen, indessen kann bei der Umwandlungstemperatur die *anomale* Änderung einer der Eigenschaften ausbleiben, während sie bei allen anderen Eigenschaften noch existiert.³⁾ Es ist also wohl möglich, aus der Betrachtung *einer* Isobare allein einen Umwandlungspunkt nicht zu erkennen.

II. Bestimmung magnetischer Umwandlungspunkte mittels des Hopkinsonschen Schlußjoches.

Im allgemeinen pflegt man die ballistische Bestimmung magnetischer Umwandlungspunkte an Ringen vorzunehmen;

1) Bruce V. Hill, Phys. Rev. (Lancaster, Pa. U. S. A.) 21. p. 5. 1905.

2) Vgl Teil II meiner Inaug.-Diss.: Historisches und Theoretisches über Umwandlungspunkte, p. 128—130. Marburg 1904.

3) Vgl. R. v. Sahmen u. G. Tammann, Ann. d. Phys. 10. p. 879. 1903.

da jedoch die Heuslerschen Bronzen in *wechselnder* Folge sowohl ballistisch wie dilatometrisch untersucht werden sollten, so wurden die Proben in Stabform gebracht und die ballistischen Messungen unter Zuhilfenahme eines Hopkinsonschen Schlußjoches ausgeführt.

Bekanntlich erfordert nun dieses Verfahren zur Bestimmung der jeweiligen im Probestabe herrschenden mittleren¹⁾ totalen Feldintensität $\bar{\Phi}_{1,t}$ stets in mehr oder minder starkem Maße eine gewisse Korrektur²⁾ (Scherung) $\delta\Phi$ gegenüber den Werten der effektiven Feldstärke in der Probe bei der Permeabilität $\mu_1 = 1$, und zwar variiert der Betrag der Scherung — bei konstanter Temperatur — mit der Größe des vorhandenen Kraftlinienflusses, sowie mit der Magnetisierbarkeit des Joches und im allgemeinen auch mit derjenigen der eingespannten Probe. Eine Induktionskurve als Funktion der Temperatur gilt also in diesem Falle für einen konstanten Wert der magnetomotorischen Kraft, nicht aber für einen konstanten Wert der Feldstärke. Indessen läßt sich leicht übersehen, daß trotzdem die Jochmethode *in ihrer speziellen Anwendung zur Bestimmung magnetischer Umwandlungspunkte* gegenüber ballistischen Messungen an Ringen keinen Nachteil bietet; dies gilt a fortiori auch dann, wenn vor den einzelnen ballistischen Aufnahmen keine Entmagnetisierung des Joches vorgenommen wurde. Da ferner für die kritische Temperatur selbst die Scherung des Spulenfeldes im Probestab praktisch gleich Null wird, so beziehen sich auch alle Bestimmungen von Umwandlungspunkten mittels eines

1) Mittelwerte werden im folgenden durch Balken über den Buchstaben bezeichnet.

2) Diese Art der Scherung ist sonst nicht üblich, man pflegt dieselbe an den Werten der *externen* Feldstärke $\bar{\Phi}_e$ anzubringen. Indessen sind vom theoretischen Standpunkte aus zwecks Scherung stets die Werte der Intensität $[\bar{\Phi}_{1,t}]_{\mu_1=1}$ zu bevorzugen, da diese Größe für einen jeden Wert der magnetomotorischen Kraft *M absolut konstant* bleibt und stets experimentell *genau* ermittelt werden kann, während die externe Feldstärke $\bar{\Phi}_e$ als der Quotient aus der magnetomotorischen Kraft *M* und der *virtuellen* Länge des Probestabes definiert wird (vgl. Beschreibung der du Bois'schen Wage in der Zeitschr. f. Instrumentenk. April-Mai 1900) und somit eine Funktion der Magnetisierbarkeit der eingespannten Probe wird. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die ausführliche Publikation in den Schriften der Marburger Gesellschaft l. c. p. 316. 1906 verwiesen.

Joches — bei konstanter magnetomotorischer Kraft M — auf denselben Wert — $[\bar{S}_{1,t}]_{\mu_1=1}$ — der Feldintensität.

Nicht ganz so übersichtlich liegen die Verhältnisse, wenn man auf Grund der Induktionsaufnahmen ($M = \text{Konst.}$) auch einen Rückschluß auf die Änderungen der Magnetisierbarkeit des Probestabes machen will. Es würde hier zu weit führen, auf diese Fragen im einzelnen einzugehen, dagegen habe ich in der Schrift der Marburger Gesellschaft (i. c. 1906, p. 307—329) die theoretischen und experimentellen Verhältnisse der Jochmethode eingehend behandelt. Die dort entwickelten theoretischen Ergebnisse zeigen, daß sich *im allgemeinen* aus ballistischen Jochaufnahmen bei konstanter magnetomotorischer Kraft nicht ohne weiteres vergleichende Betrachtungen bezüglich die *quantitativen* Änderungen der Magnetisierbarkeit der Probe anstellen lassen. Es erscheint daher von besonderem Interesse, in dieser Hinsicht die speziellen vorliegenden Jochmessungen zur Bestimmung der Umwandlungserscheinungen Heuslerscher Bronzen zu beleuchten. Zu diesem Zwecke müssen wir zuvor auf die Scherungsfunktion des verwendeten Joches eingehen; die Hauptergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

Bei den vorgenommenen Messungen konnte die Abhängigkeit der Scherungsfunktion von der Permeabilität der eingespannten Probe praktisch vernachlässigt werden. Die Magnetisierbarkeit der Bronzen ist nur schwach und der bei den Messungen auftretende Induktionsbereich nur von sehr *geringem* Umfange; infolgedessen variierte die Permeabilität unseres Joches innerhalb sehr enger Grenzen; diese Faktoren wirkten zudem im Sinne *kleiner* Scherungswerte. Ferner wurde eine Entmagnetisierung¹⁾ des Joches vor den einzelnen Messungen

1) Bei den vorliegenden Messungen konnte eine jedcsmalige Entmagnetisierung des Joches *nicht* vorgenommen werden, teils weil in kritischen Gegenden die einzelnen Messungen zu schnell aufeinander folgten, insbesondere aber, weil wir es mit der Untersuchung zum Teil *äußerst labiler* Legierungen zu tun hatten, welche häufig bei einer zweiten Messung schon andere Induktionswerte ergaben als beim ersten Male (vgl. Anm. 1, p. 867). Auch wäre es — für die vergleichenden Messungen bei Zimmertemperatur — nicht möglich gewesen, den Probestab zwecks Entmagnetisierung des Joches so lange zu entfernen, da die geringsten Erschütterungen in gleicher Weise die magnetischen Eigenschaften der Bronze ändern konnten.

nicht vorgenommen. Inwieweit die Magnetisierbarkeit des Joches mit der Temperatur variierte, wurde nicht speziell untersucht; im Hinblick auf die diesbezüglichen Ergebnisse an vielen anderen Eisensorten darf man wohl annehmen, daß innerhalb des benutzten Temperaturintervalles von 20—215° C. die Magnetisierbarkeit des Joches sozusagen konstant blieb.

Alle diese Umstände wirkten nun mehr oder weniger günstig auf eine nach Möglichkeit *scharf* fixierte Bestimmung der Umwandlungspunkte hin; zudem gestatten sie, aus den Umwandlungskurven ($M = \text{Konst.}$) für verschiedene und noch besser für dieselben Temperaturen (speziell Zimmertemperatur) einen Rückschluß auf das magnetische Verhalten der Bronze zu machen. Infolge der überaus günstigen Verhältnisse nämlich werden die vergleichenden Jochmessungen bei Zimmertemperatur sehr nahe die quantitativen, prozentualen Änderungen der Magnetisierbarkeit der Bronze darstellen, welche für den Fall resultieren würden, daß die ungescherte Intensität $(\vec{H}_{1,0})_{\mu_1=1}$ des Spulenfeldes (vgl. p. 853) konstant gehalten würde wie bei ballistischen Aufnahmen an Ringen; andererseits werden auch die ballistischen Jochaufnahmen bei *variierender* Temperatur ein qualitatives und mit einiger Annäherung auch ein quantitatives Bild von den magnetischen Zustandsänderungen der Probe geben. In diesem Sinne hätte es sich noch empfohlen, die Messungen bei einem möglichst großen Werte der Feldintensität vorzunehmen. Da es indessen speziell auf die Bestimmung der Umwandlungspunkte selbst ankam, so wurde in Anlehnung an die bekannten Erscheinungen bei Eisen, Nickel und Kohalt nur ein verhältnismäßig kleiner Wert der Feldstärke (9,6 abs. Einh.) gewählt: Bei jenen Körpern pflegt nämlich der Übergang vom magnetisierbaren in den unmagnetisierbaren Zustand bei *kleinen* Werten der magnetisierenden Kraft plötzlich und sehr schnell vor sich zu gehen; je größer die wirkende Feldintensität, um so schwächer ergibt sich die Fixierung des Umwandlungspunktes [Begriff der „kritischen magnetisierenden Kraft“¹⁾].

Ob und in welcher Weise sich allerdings diese Verhältnisse auch bei den magnetischen Eigenschaften der Aluminium-

1) Vgl. J. A. Ewing, Magn. Induktion in Eisen und verwandten Metallen. Deutsch von L. Holborn u. St. Lindeck 1892. p. 162—165; vgl. ferner p. 62—65 und Fig. 1 meiner Inaug.-Diss. I. c. p. 1904.

Manganbronzen wiederholen, bedarf noch einer Aufklärung durch weitere Versuche bei einer höheren Feldstärke.

Experimentelle Einzelheiten der ballistischen Joch-
messungen.

Zur Aufnahme ballistischer Messungen mit variierender Temperatur wurden Joch nebst Spulen in den Innenraum eines doppelwandigen Messingkastens gebracht und mittels einer genügenden Anzahl kräftiger Druckschrauben in demselben eingeschlossen. Zwei Einführungsröhren dienten zur Aufnahme des Quecksilberthermometers und der zu den Spulen führenden Leitungen. Die Anheizung geschah durch Bunsenbrenner, nachdem der Zwischenraum des doppelwandigen Gefäßes (Abstand der Wände gleich ca. 2 cm) mit Paraffinöl ausgefüllt war. Die Dauer einer Erwärmung von Zimmertemperatur bis 200° C. wurde auf etwa 3 Stunden ausgedehnt: so gelang es, im Innenraum eine sehr gleichmäßige Verteilung der Temperatur herzustellen. Leider war der Anwendung höherer Temperaturen als 215° durch die Konstruktion der Spulen eine Grenze gesetzt, weil sonst eine Verkohlung der seidenen Drahtumspinnungen begonnen hätte. Während der Erhitzung bez. Abkühlung wurde dann von Zeit zu Zeit (mindestens alle 10°) eine ballistische Messung gemacht und die zugehörige Temperatur abgelesen.

Außer diesen Messungen bei *hohen* Temperaturen wurden an den Bronzen noch Abkühlungsversuche *unterhalb* Zimmertemperatur bis -189° mittels Äther-Kohlensäure bez. flüssiger Luft vorgenommen. Joch nebst Spulen und Toluolthermometer befanden sich hierbei in einem kleinen Messingkasten, der nach oben durch dicke Asbestpappen abgedeckt und in einen etwas größeren Kasten aus ca. 2 cm dickem Eichenholz gestellt wurde. Der Zwischenraum zwischen den beiden Kästen war dann vollständig mit dem Abkühlungsmittel ausgefüllt; hierbei vertrat das Holzgefäß die Stelle einer Dewarschen Flasche und leistete in dieser Hinsicht gute Dienste. Da es stets darauf ankam, eine möglichst *langsame* Abkühlung der Bronzen herbeizuführen, so wurde der innere Messingkasten noch allseitig mit dicker Asbestpappe ausgefüttert: die Dauer einer Temperaturerniedrigung von + 20 bis - 189° betrug dann etwa 2 Stunden.

Alle Versuchsproben hatten zylindrische Form mit demselben Normalprofil von 6,5 cm Länge und 0,71 cm Durchmesser, also 0,396 cm² Querschnitt, und waren für die dilatometrischen Messungen an beiden Enden zu einem Kegel von etwa 80° Öffnungswinkel zugespitzt. Dementsprechend erhielt auch das nahezu quadratisch geformte Schlußjoch¹⁾ zur Einspannung des Probestabes eine zentrale Durchbohrung zweier gegenüberliegenden Arme von 0,71 cm Durchmesser. In diese Öffnung wurde jeder einzelne Stab beim Abdrehen genau eingepaßt. Die auf beiden Seiten überstehenden, freien Teile der Durchbohrung wurden mittels zweier kleinen Schlußstücke aus Jocheisen ausgefüllt; letztere waren den kegelförmigen Enden der Proben möglichst gut angepaßt, indem wurden sie noch durch eine das Joch umspannende Feder aus Messingblech mit schwachem Drucke an den Probestab gepreßt.

Die Magnetisierungsspule war auf einen Kern aus sozusagen unmagnetisierbarem (magnetometrisch unmeßbarem) Schiefer gewickelt. Sie umfaßte 181 Windungen mit einer mittleren Windungsfläche von 1,96 cm²; demnach ist die magnetomotorische Kraft der Erregerspule gleich $227,3 \cdot I$ zu setzen, wenn I die in Ampère gemessene Intensität des Erregerstromes bedeutet. Sämtliche ballistische Aufnahmen, welche durch Umkehr der primären Stromrichtung bei einer konstanten Stromstärke von 0,150 Amp. erhalten wurden, gelten mithin für eine konstante magnetomotorische Kraft $M = 34,1 \text{ cm}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sek}^{-1}$. Hieraus läßt sich unter Benutzung der Hopkinsonschen Theorie²⁾ mit ziemlicher Annäherung die Größe der ungestörten Intensität $[\vec{H}_1, t]_{\mu_1 = 1}$ des Spulenfeldes ableiten; andererseits gelangt man direkt experimentell zur Kenntnis des *genauen* Wertes, indem man einfach die primäre und sekundäre Spule ins Joch steckt, ohne jedoch einen Stab einzuspannen, und dann durch Kommütieren des Primärstromes Induktionsaufnahmen vornimmt; die Intensität des primären Stromes muß hierbei natürlich ebenso groß gewählt werden, wie bei der ganzen zugehörigen Versuchsreihe, im vorliegenden Falle also

1) Vgl. Fig. 1 in der Marburger Gesellschaftsschrift (I. c.) p. 307. 1906; ferner Zeichnung in: Kohlrausch, Prakt. Physik p. 498. 1905.

2) H. du Bois, Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung p. 152 ff. 1894.

gleich 0,150 Amp. Aus einer Reihe von Messungen ergab sich so ein sehr guter Mittelwert: $[\bar{S}_{1,t}]_{\mu_1=1} = 8,58$ abs. Einh.. Wir setzen im folgenden $[\bar{S}_{1,t}]_{\mu_1=1} = 8,6 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sek}^{-1}$; es gelten also alle ballistisch bestimmten Umwandlungspunkte Heusler-scher Bronzen für eine Feldintensität von 8,6 absoluten Einheiten.

Unmittelbar über der Magnetisierungsspule lag die auf Vulkanfaser gewickelte Induktionsspule (1000 Windungen). Der von der Erregerspule erzeugte totale Induktionsfluß umfaßt also neben dem Induktionsfluß der Stabprobe noch einen außerhalb des Stabes verlaufenden Kraftlinienfluß. Letzteren pflegt man zuweilen durch besondere Kompensationsspulen aufzuheben (vgl. du Boissche Wage); im vorliegenden Falle ist das nicht geschehen, es wurde bei allen ballistischen Messungen der durch die „überschüssige Windungsfläche“ der Erregerspule erzeugte Induktionsfluß als Korrektion in Rechnung gebracht.

III. Dilatometrische Untersuchungen.

Wie oben (p. 851 und 852) bereits angedeutet, wurden die ballistisch untersuchten Bronzen (Normalprofil 6,5 cm Länge und 0,71 cm Durchmesser) gleichzeitig, d. h. in wechselnder Folge, auch dilatometrisch untersucht; die Beobachtungen erstreckten sich hierbei zunächst auf das Temperaturintervall von 20 bis höchstens 300° C., um etwaige den magnetischen Umwandlungen der Bronzen korrespondierende Anomalien der Längendilatation festzustellen. Zur speziellen Untersuchung etwaiger weiterer, oberhalb der magnetischen Umwandlungspunkte gelegenen Strukturumwandlungen wurden die Legierungen nach Beendigung ihrer magnetischen Untersuchung noch bis ca. 520° im Dilatometer erhitzt.

Außer diesen sechs Bronzen, welche alsbald nach ihrem Guß sowohl ballistisch wie dilatometrisch untersucht wurden, standen mir von früheren magnetometrischen Untersuchungen¹⁾ der Herren W. Starck und E. Haupt noch 11 weitere Legierungen zur Verfügung. Auch diese (Länge 50 bez. 60 mm) untersuchte ich nach der dilatometrischen Methode.

1) Vgl. p. 849.

Die Grundzüge der angewandten dilatometrischen Methode lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Untersuchung der Bronzen wurde mittels einer Fühlhebelvorrichtung ausgeführt; hierbei standen die an beiden Enden kegelförmig zugespitzten Stäbe unten auf fester Grundlage, während auf ihrem oberen Ende der Hebel vermittelst eines vertikalen Ansatzstückes ruhte. Die Drehung des Hebels wurde mit Fernrohr und Skala beobachtet.

Der ganze Aufbau des Dilatometers geschah auf einer kleinen Steinkonsole, dabei wurden in Anlehnung an die bei der Juliusschen Aufhängung verwendete Methode noch sämtliche Teile des Dilatometers nebst Fernrohr und Skala auf Unterlagen von Gummi- und Bleiplatten montiert, um eventuell auftretende Erschütterungen nach Möglichkeit abzdämpfen. Die Wirkung war ganz ausgezeichnet, insofern eine Einstellung des Apparates selbst mehrere Tage hindurch so gut wie unverändert blieb; dieselbe wurde indessen mittels eines Normal-Cu-Stabes gegebener Länge auch zuweilen noch kontrolliert. Hierbei muß man in Rücksicht ziehen, daß selbst eine Variation der Zimmertemperatur von nur wenigen Graden bereits eine Verschiebung der Einstellung von eventuell mehreren Skalenteilen erzeugen mußte.

Der Abstand zwischen Skala und Fernrohr war nicht bei allen dilatometrischen Aufnahmen derselbe. Bei Untersuchung der sechs neuen Güsse, — welche also auch gleichzeitig ballistisch behandelt wurden (vgl. p. 858) — betrug der Skalenabstand 713 cm, bei Untersuchung der elf alten Güsse (p. 858) dagegen nur 575 cm. Aus diesen Daten und der Länge des kürzeren Fühlhebelarmes (2,6 cm) ergibt sich somit, daß die Längenänderungen des Probestabes im Verhältnis 548:1 bez. 442:1 an der Skala vergrößert wurden; weiterhin zeigt dann die Rechnung, daß der Längenänderung eines 65 mm langen Probestabes von $\frac{1}{100}$ mm eine Verschiebung im Fernrohr von etwa 7,8 Skalenteilen (mm) entsprach. Hieraus ergibt sich zugleich ein Maßstab für die Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit: die Vergrößerung des Fernrohrs gestattete, noch die halben Millimeter der Skala abzuschätzen; dies entspricht einer Längenänderung des 65 mm langen Versuchstabes von etwa $\frac{1}{1350}$ mm.

Eine nach obiger Methode aufgenommene Ausdehnungskurve enthält neben der Dilatation des Probestabes noch die Ausdehnung des ihm zur Unterlage dienenden Messingbodens, sowie des horizontalen und speziell des vertikalen Hebelarmes. Für unseren Zweck, zur Bestimmung von Umwandlungspunkten, ist diese Verunreinigung der Ausdehnungskurve jedoch ohne Belang, da Boden und Hebel aus Messing bestanden, welches seinerseits eine vollständig normale Dilatation ergibt. Will man mit obigem Dilatometer quantitative Messungen machen, so kann man den rein akzessorisch instrumentellen Anteil der Ausdehnungskurven durch Eichung mit einem Normalstab (etwa Kupfer) ermitteln, dessen Ausdehnung seinerseits zuvor nach einer anderen Methode bestimmt wurde. Auf diese Weise lassen sich also sehr leicht die Konstanten des Apparates angeben, welche Ausdehnung des Bodens, Wärmeleitung und Temperaturverteilung des Hebels etc. in sich schließen.

Zum Schluß noch einige Worte über die Art der Anheizung der Spulen. Es lassen sich hier bekanntlich zwei Wege einschlagen: Bei der ersten Methode wird nach jeder einzelnen Änderung des Heizstromes ein vollständig *stationärer* Zustand der Temperatur abgewartet; die Temperatur des Heizraumes wird dann mit der wirklichen mittleren Temperatur des Stabes nahezu gänzlich übereinstimmen. (Korrektion wegen des „herausragenden Fadens“ an den abgelesenen Temperaturwerten!). Dieses Verfahren wurde nur bei drei alten Güssen angewendet. Die sprungweise Änderung der Stromzufuhr wurde dabei so bemessen, daß sich etwa von 50 zu 50° ein stationärer Zustand einstellte. In kritischen Gegenden müßte man dann die Beobachtungspunkte noch näher zusammenrücken; falls also gerade innerhalb eines solchen Intervalles von etwa 50° eine *minimale* Anomalie der Ausdehnung auftreten sollte, so würde sie uns bei dieser Beobachtungsweise mit *stationären* Punkten entgehen.

Speziell zur Bestimmung von Umwandlungspunkten erscheint daher die zweite Methode wesentlich vorteilhafter, bei welcher durch entsprechende Stromänderungen die Temperatur möglichst gleichmäßig und langsam variiert wird, ohne jedesmal einen stationären Zustand abzuwarten. Hierbei kann man Größe und Schnelligkeit bei Vergrößerung bez. Verminderung

der einzelnen Stromzufuhren z. B. durch Versuche mit Cu- und Fe-Stäben von gleichen Dimensionen wie die Probestücke ermitteln; diese Materialien ergeben dann in dem benutzten Temperaturintervall von 20—520° bei richtiger Anheizung bez. Abkühlung normale, stetige Ausdehnungskurven. Die Hauptschwierigkeit bietet bei dieser Methode die *Schnelligkeit* des Anheizens, da bei zu schnellem Verfahren die Temperatur des Heizraumes und die mittlere Temperatur des Stabes sehr stark differieren werden. Allerdings wird sich in allen Fällen eine gewisse Differenz ergeben, je nachdem die einzelnen Beobachtungspunkte mehr oder minder weit vom stationären Zustand entfernt sind: Mit wachsender Temperatur wird das Thermometer stets einen höheren Wert als die mittlere Stabtemperatur anzeigen; andererseits ergibt dieses Verfahren bei absteigender Temperatur zunächst etwas größere, sehr bald aber etwas zu kleine Werte der Stabtemperatur an. Es kommt dies auch darin zum Ausdruck, daß selbst bei normal sich ausdehnenden Substanzen wie Kupfer und Eisen (Ausdehnung bis 520° *normal*) der auf- und absteigende Zweig der Dilatationskurven nicht zusammenfallen; es macht sich also eine scheinbare Temperaturhysteresis bemerkbar, weshalb an den abgelesenen Temperaturen noch eine geringe Korrektur angebracht werden muß. Dieser Nachteil, den die Methode jedenfalls aufweist, wird indessen andererseits vollständig kompensiert durch die enormen Vorteile, welche sich speziell zur Bestimmung von Umwandlungserscheinungen bieten: es werden hierbei sämtliche Umwandlungen aufgedeckt, bei denen eine eventuell korrespondierende anomale Längenänderung eine Verschiebung der Skalenteile im Fernrohr von nur etwa 1 mm hervorruft, vorausgesetzt, daß die Umwandlung innerhalb eines relativ kurzen Temperaturintervalles vor sich geht. Diese Methode gestattet also, selbst minimale Unregelmäßigkeiten im Laufe der Ausdehnung noch zu konstatieren; es wurden daher nach ihr fast sämtliche Untersuchungen — mit Ausnahme der drei oben bereits angeführten — vorgenommen. Die Geschwindigkeit des Anheizens wurde dabei so bemessen, daß ein Temperaturanstieg von 20—520° etwa 3 Stunden in Anspruch nahm, nahezu ebensolange dauerte eine Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur. Die ganze Dauer einer

einzigsten Versuchsreihe belief sich somit auf etwa 6 Stunden — während nach dem ersten Verfahren die Einstellung jedes einzelnen stationären Temperaturpunktes etwa 1 Stunde in Anspruch nahm —; es wurden Temperatur- und Skalenstand im allgemeinen von 10 zu 10°, in kritischen Gegenden von 5 zu 5° und manchmal noch häufiger notiert. An den Temperaturen war dann noch eine Korrektur anzubringen, da stationäre Zustände nicht abgewartet wurden, sowie eine weitere Korrektur wegen des „herausragenden Fadens“.

Temperaturkorrekturen.

Bei allen *graphischen* Aufzeichnungen (Figg. 6, 7 und 9) wurden die Temperaturkorrekturen unberücksichtigt gelassen, nur bei *numerischen* Angaben von Umwandlungspunkten wurden dieselben in Rechnung gezogen. Die Größe der Korrektur wegen des *nichtstationären* Verfahrens konnte dann in jedem einzelnen Falle aus den Dilatationsdaten eines gleich dimensionierten Kupferstabes entnommen werden: Bestimmt man nämlich die Ausdehnungskurve eines solchen einmal bei stationären Temperaturpunkten, ein anderes Mal nach der *nichtstationären* Methode, so ergeben die Scherungswerte der stationären Kurve in bezug auf die *nichtstationäre* Kurve direkt die Größe der jeweiligen Temperaturkorrektur für die nach der *nichtstationären* Methode erhaltenen Beobachtungsdaten. Man wird nun vermuten, daß die Temperaturkorrekturen verschieden ausfallen müssen je nach dem Material, aus dessen Dilatationsaufnahmen dieselben ermittelt werden, da ja die Ausdehnungskurve bei *nichtstationärem* Verfahren zu der Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme des betreffenden Stabes in enger Beziehung steht. Praktisch hat sich indessen z. B. bei Versuchen an Kupfer- und Eisenstäben kein wesentlicher Unterschied ergeben.

Nach obigem Verfahren wurden daher die *aufsteigenden* Temperaturkorrekturkurven¹⁾ (Fig. 7, Kurve 3 p. 886 und Fig. 9,

1) Die Untersuchung der 65 und der 60 mm langen Proben lag zeitlich sehr weit auseinander, die Art der Anheizung war in beiden Fällen nicht genau dieselbe, wodurch der große Unterschied der Temperaturkorrekturen (Fig. 7, Kurve 3 und Fig. 9, Kurve 3) zu erklären ist.

Andererseits wurde bei den 60 und den 50 mm langen Stäben die

Kurve 3 bez. 6 p. 895) ermittelt, welche Stäbe von 65, 60 bez. 50 mm Länge bei *nichtstationärem* Verfahren gegenüber Annahmen mit stationären Temperaturpunkten ergeben. Die Korrektionskurven für *absteigende* Temperaturen wurden *nicht* eingezeichnet, weil diese Werte nur sehr selten Verwendung finden und dann in jedem einzelnen Falle leicht aus den Dilatationskurven des gleich dimensionierten Kupferstabes (Fig. 7, Kurven 1 und 2; ferner Fig. 9, Kurven 1 und 2 bez. 4 und 5) entnommen werden können. Letztere Korrektion für absteigende Temperaturen wird indessen nur dann absolut richtig bestimmt, wenn die Erwärmung des Materials bis zu derselben Temperatur ausgedehnt wurde wie bei dem Vergleichskupferstab.

An den nach obiger Methode korrigierten Temperaturen ist schließlich noch eine Korrektion wegen des „herausragenden Fadens“ anzubringen, welche im Mittel etwa 2 Proz. des jeweiligen Wertes betragen mochte.

IV. Ballistisch-dilatometrische Meßresultate an neuen Aluminium-Manganbronzen.

1. Versuche *oberhalb* Zimmertemperatur bis höchstens 300° C.

Einer Untersuchung nach ballistischer und dilatometrischer Methode wurden die sieben Heuslerschen Legierungen unterworfen, deren Bezeichnung und Zusammensetzung in Tabelle A gegeben ist. Von diesen waren fünf reine Aluminium-Manganbronzen, während die drei anderen: M 8, M 8 und P 6 noch einen kleinen Bleizusatz¹⁾ erhalten hatten. Wie die Analysen zeigen, enthielten allerdings auch von den vier übrigen Güssen drei ganz *minimale* Spuren von Blei, wahrscheinlich als Ver-

Anheizung bez. Abkühlung nahezu in *derselben* Weise vollzogen; trotzdem aber zeigen die 50 mm langen Proben eine bei weitem größere scheinbare Temperaturhysterese und mithin größere Werte der Temperaturkorrekturen (Fig. 9, Kurven 1 und 2 bez. 4 und 5, ferner Kurve 3 bez. 6) als die 60 mm-Stäbe. Der Grund dafür liegt in dem thermischen Verhalten der *sehr verschieden* dimensionierten Messingböden (vgl. Fig. 4 der *Marb. Ges.-Schrift* p. 333. 1906), deren Anheizung bez. Abkühlung sehr verschiedene Zeit in Anspruch nahm und hierdurch in *verschiedener* Weise die jeweilige scheinbare Temperaturhysterese beeinflusste.

1) Vgl. p. 850.

Tabelle A.

1	2a	2b	2c	2d	2e	3	4	5	6	7
Guß Nr.	Zusammensetzung					Atomver- hältnis ¹⁾ Mn : Al	Maximal möglicher Prozentsgehalt an Mn, Al,	Überschuß ²⁾ an Mn bez. Al in Proz.	Magnetischer Umwandl.-Punkt direkt ³⁾ nach dem Guß. $\bar{\gamma} = 8,6$ abs. Einh.	Struktur der Bronzen zum Schluß nach den vielen thermischen Behandlungen
	Al	Mn	Cu	Fe	Pb					
M 8	11,8	19,6	68,0	0,4	1,5	3 : 3,66	29,3	2,1 Al	120°	feinkörnig mit Übergang zum Grobkorn
SR 8	10,97	22,2	64,0	0,6	4,18	3 : 3,01	83,1	0,08 Al	~ 250	feinkörnig
P 6	9,1	17,9	68,1	0,2	5,39	3 : 3,09	26,7	0,3 Al	75	äußerst feinkörnig
2	9,7	18,1	71,2	0,1	⁴⁾	3 : 3,26	27,0	0,8 Al	125	feinblättriger Bruch
36	9,8	26,1	63,8	0,67	—	3 : 2,28	29,7	6,2 Mn	209	Bruch muschelig, ganz homo- gen wie naturhafter Stahl;
1	12,3	22,1	65,4	0,4	⁴⁾	3 : 3,39	38,0	1,4 Al	~ 240	zersplittet äußerst leicht feinkörnig
71	14,9	25,2	57,8	1,3	⁴⁾	3 : 3,60	37,6	2,5 Al	~ 260—270	homogen mit geringer Neigung zur Feinkornbildung

1) Als Atomgewichte von Mangan und Aluminium wurden die Werte 55 bez. 27,1 zugrunde gelegt.

2) Vgl. p. 865.

3) Ausgenommen ist Guß SR 8; vgl. p. 865 und 871.

4) Enthält nur Spuren von Blei.

unreinigung des Handelskupfers, welches zur Herstellung¹⁾ der Bronzen in Form von 30 Proz. Mangankupfer verwendet wurde. Gegenüber dem künstlichen Bleizusatz von einigen Prozenten kommt jedoch diese Verunreinigung wegen ihres geringen Betrages nicht in Betracht.²⁾ Ferner spielt auch bei der Magnetisierbarkeit der Bronzen die geringe Menge von Eisen wohl keine wesentliche Rolle³⁾, da dieselbe nie mehr wie 0,7 Proz. betrug. Die Analysen der sieben Bronzen wurden in den Handelslaboratorien von C. Zörnig-Köln bez. Dr. Hohmann und Dr. Besseler-Düsseldorf angefertigt. Ferner wurden drei Analysen von Guß 36 auch im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt; für letztere bin ich Herrn Ellenberger zu großem Dank verpflichtet.

Sämtliche Legierungen kamen in nicht künstlich gealtertem Zustande zur Untersuchung; allerdings lagen zwischen Guß und erster ballistischer Messung teilweise mehrere Monate. Von der Bronze M8 standen mir zwei, allerdings aus verschiedenen Güssen⁴⁾ stammende Probestücke zur Verfügung. Das eine derselben — welches im folgenden mit M8 bezeichnet ist —, wurde nach dem Guß zunächst 50 Stunden lang bei der Siedetemperatur des Toluols erhitzt und erst in diesem Zustande untersucht. Es sollen jetzt in großen Zügen die erhaltenen Versuchsergebnisse dargestellt werden⁵⁾; dabei wollen wir uns zunächst bei der Einzelbeschreibung auf diejenigen Versuche beschränken, welche mit den Bronzen oberhalb Zimmertemperatur bis höchstens 300° C. angestellt wurden.

Guß M 8. (Vgl. Fig. 1, p. 866; Fig. 6, p. 881 und Fig. 8, p. 891.) Um einen besseren Überblick zu gewinnen, sind die ballistischen Aufnahmen von M 8 in ihren wesentlichsten Typen in Fig. 1 graphisch dargestellt. Als Abszissen sind die Tem-

1) Vgl. p. 849.

2) Wenn im folgenden von einer „bleifreien“ Bronze die Rede, so ist darunter eine der vier Legierungen verstanden, welche keinen künstlichen Bleizusatz erhielten.

3) Vgl. p. 849 Fußnote 3.

4) Vgl. p. 870, Zeile 8—11.

5) Die Schrift der Marburger Gesellschaft, I. c. 1906, enthält (p. 843 bis 854) eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher Versuchsreihen und Resultate.

peraturen und als Ordinaten die zugehörigen Induktionswerte \mathfrak{B} aufgetragen. Wie man aus diesen Aufzeichnungen (Kurve I) ersieht, nimmt die Magnetisierbarkeit der *ungealterten* blei-

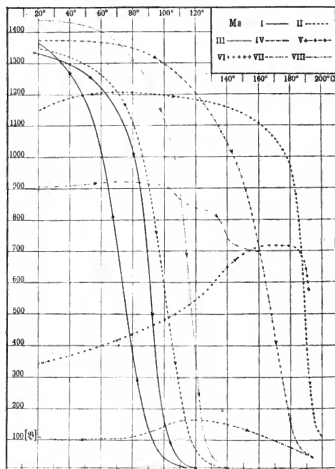


Fig. 1.

haltigen Bronze M 8 mit wachsender Temperatur sofort stark ab, bis bei 120 $^{\circ}$ ganz allmählich der kritische Punkt ($\mathfrak{S} = 8,6 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sek}^{-1}$) erreicht wird: die Bronze ist so gut wie unmagnetisierbar; sie verbleibt in diesem Zustande, wenn

man die Temperatur noch höher treibt. Ohne indessen den magnetischen Umwandlungspunkt allzu weit zu überschreiten, überließ ich die Probe bei 130° einer *langsamen* Abkühlung (Kurve I); bei 115° stellte sich der Beginn der Rückverwandlung in den ferromagnetisierbaren Zustand ein. Mit weiterer Abnahme der Temperatur stieg jetzt die Magnetisierbarkeit wieder sehr schnell an, sie strebte aber nicht dem alten Werte zu, sondern es machte sich eine Art von „Alterung“ geltend, insofern nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die Bronze eine höhere Magnetisierbarkeit angenommen als sie zuvor, unmittelbar nach dem Guß, besessen hatte. Außerdem fand sich die Legierung jetzt in einem etwas *labilen* Zustande, was daran erkenntlich war, daß mehrere unmittelbar aufeinander folgende Messungen etwas voneinander verschiedene Induktionswerte ergaben.¹⁾

Analoges Verhalten zeigte M 8 bei einer zweiten (Kurve II) und annähernd auch bei einer dritten (Kurve III) Erwärmung bez. Abkühlung, nur fand sich, daß die Umwandlungstemperatur keine konstante Lage hat, sie stieg bei der zweiten Erwärmung auf 140° und verblieb daselbst auch bei der dritten Versuchsreihe. Die letzte Abkühlung ergab zudem keine Verstärkung, sondern eine geringe Schwächung der Magnetisierbarkeit. Charakteristisch für die bisherigen Umwandlungserscheinungen der bleihaltigen Bronze M 8 ist noch der geringe Wert der Temperaturhysteresis, welcher in obigen drei Fällen nur ca. 5° betrug.

Völlig abweichend vom bisherigen Verhalten zeigte sich die Legierung bei einer vierten Erwärmung (Kurve IV): Auch hier nahm die Magnetisierbarkeit mit steigender Temperatur von Anfang an ab, aber in einem weit langsameren Maße als in den drei ersten Fällen. Einen wesentlichen Unterschied zeigte indessen die Lage der kritischen Temperatur; dieselbe befand sich nicht mehr bei 140° , sondern ca. 70° höher bei etwa $205\text{--}210^{\circ}$. Den Umwandlungspunkt selbst erreichte die Bronze nicht ganz, bereits bei 195° wurde die Erwärmung abgebrochen.

1) Diese Erscheinung machte sich bei allen Bronzen fortwährend in mehr oder minder starkem Maße geltend, insofern zwei unmittelbar aufeinander folgende ballistische Aufnahmen nur äußerst selten gleiche Werte ergaben.

Es fand sich ferner, daß auch diesmal nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur eine Abnahme der Magnetisierbarkeit eintrat; letztere wurde sogar bedeutend kleiner als sie zu Anfang der Versuche gewesen war. Ein abermaliges fünftes Erhitzen (Kurve V) zeigte im wesentlichen dasselbe Verhalten wie die vierte Erwärmung. Die Magnetisierbarkeit nahm dieses Mal mit steigender Temperatur zunächst etwas zu, um so schroffer war dann nachher der Abfall bei Annäherung an den magnetischen Umwandlungspunkt; letzterer lag auch nicht mehr bei 205° , sondern, wie aus dem Verlauf der Kurve V zu schließen ist, vermutlich noch 20 bis 30° höher. Die Bronze wurde nunmehr noch dreimal bis 140° erhitzt, doch ergab sich stets fast genau dasselbe Bild wie zuvor.

Leider war der Anwendung höherer Temperaturen als 215° durch die Konstruktion der zu den ballistischen Aufnahmen dienenden Spulen eine Grenze gesetzt¹⁾: Auch bei der fünften Versuchsreihe wurde daher der Umwandlungspunkt nicht erreicht. Um nun die kritische Temperatur einmal überschreiten zu können, untersuchte ich die Bronze jetzt im Dilatometer: die durchaus regelmäßige Dilatation wurde bei 265 bis 280° durch eine ganz geringe Anomalie (Fig. 6, Kurve 3²⁾); siehe ferner Erklärung zu Fig. 6, p. 881) gestört. Offenbar entspricht dieser Punkt der magnetischen Umwandlung der Legierung. Nach Erhitzen bis auf 295° leitete ich eine langsame Abkühlung der Probe ein; auch die Rückverwandlung in den ferromagnetisierbaren Zustand machte sich jetzt bei 240 bis 230° durch einen anomalen Verlauf der Kontraktion (Dilatation) bemerklich. Indessen nahm der Probestab nach Abkühlung auf Zimmertemperatur nicht mehr seine vor der Dilatation gemessene Länge an; es ergab sich eine *dauernde* Kontraktion³⁾ von $\frac{9}{100}$ mm. Unmittelbar nach der Dilatation erfolgte noch eine ballistische Aufnahme: die Magnetisierbarkeit war durch Überschreiten des bei etwa 270° gelegenen Umwandlungs-

1) Vgl. p. 856.

2) Zur Unterscheidung sind die dilatometrischen Kurven mit arabischen, die ballistischen dagegen mit römischen Zahlen bezeichnet.

3) Wenn die dauernde Längenänderung eines Stabes $\pm p$ Proz. beträgt, so entspricht derselben eine dauernde Änderung des spezifischen Gewichtes um $\mp 3p$ Proz.

punktes ϑ_c qualitativ reversibel ($\vartheta_a = 235^\circ$); quantitativ indessen wurde eine ganz bedeutende Abnahme verzeichnet; die Induktion \mathfrak{B} betrug nur noch 31,2 Proz. von ihrem Anfangswerte bei Beginn der Dilatation. Eine Erhitzung im Schlußjoch (Kurve VI) zeigte ferner, daß der magnetische Umwandlungspunkt auch jetzt noch *oberhalb* 200° gelegen war; zudem ergab sie eine wesentliche Änderung im Charakter der ballistischen Kurve.

Während bisher die Induktionswerte mit wachsender Temperatur abnahmen oder nur höchstens innerhalb des Anfangsstadiums der Erhitzung ganz minimal anwuchsen, fand jetzt bis 160° eine regelmäßige Steigerung der Induktion um etwa 110 Proz. des Ausgangswertes statt, von 190° an erfolgte dann ein sehr Schroffer Fall der Magnetisierbarkeit.

Ich versuchte nun, die Bronze M 8 durch ein von Hrn. Heusler bei der künstlichen Alterung unmittelbar nach dem Guß angewendetes Verfahren wieder in einen stärker magnetisierbaren Zustand zurückzuführen: die Legierung wurde 48 Stunden lang in siedendem Anilin (184°) gekocht, also bei einer Temperatur, die jedenfalls weit *unterhalb* der kritischen gelegen war. Das Resultat bestätigte jedoch die Erwartungen nicht, anstatt Verstärkung ergab sich bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit; der ballistisch gemessene Induktionswert (Kurve VII) war um 64,4 Proz. kleiner als *vor* der Erwärmung. Auffallend ist auch die Lage des Umwandlungspunktes, welcher sich jetzt wieder bei etwa 210° befand (vgl. auch Kurve IV).

Dies sind im wesentlichen die Resultate der ballistischen und dilatometrischen Untersuchungen von M 8. Die auffallendste Erscheinung bietet dabei offenbar die bei der vierten Versuchsreihe aufgetretene plötzliche Verschiebung der kritischen Temperatur ϑ_c von 140° auf 205° . Wie letztere zu erklären, läßt sich natürlich noch nicht sagen, dazu sind weitere Aufnahmen, besonders mikrographische Untersuchungen, erforderlich. Indessen sind Hr. Heusler und ich der Ansicht, daß der Grund dieser überraschenden Erscheinung wahrscheinlich in der Rolle zu suchen ist, welche das Blei bei der Erniedrigung des Umwandlungspunktes der *bleifreien* Bronze spielt.¹⁾ Nimmt

1) Ein analoges Verhalten zeigen die Eisenkohlenstofflegierungen mit weniger als 1,8 Proz. Kohlenstoff (vgl. p. 82 und p. 113—116 meiner

man an, daß das Blei durch das wiederholte Erhitzen auf höhere Temperaturen seine obige Eigenschaft in irgend einer uns noch unbekannten Weise verloren hat, so könnte man vermuten, daß 205° vielleicht die Umwandlungstemperatur der *bleifreien* Bronze gleicher Zusammensetzung bedeutet.¹⁾ Um letztere Frage zu entscheiden, stellte mir Hr. Heusler in liebenswürdiger Weise eine Bronze (Guß 1) her, welche sich von M 8 nur durch das Fehlen des Bleizusatzes unterscheiden sollte. Bekanntlich hat man es aber bei den Schwierigkeiten eines Gusses kleiner Mengen, im Laboratorium, nicht in der Hand, eine Bronze von genau vorgeschriebener Zusammensetzung herzustellen, so ist es also zu erklären, daß Guß 1 die Bestandteile Mangan und Aluminium in etwas anderen Mengenverhältnissen als M 8 enthält. Ballistische Aufnahmen von Guß 1 ergaben nun, daß der Umwandlungspunkt ϑ_c dieser Legierung direkt nach dem Guß in der Tat bei etwa 240° gelegen ist; dieses Resultat schien also unsere obige Vermutung zu bestätigen.

Unter der *Voraussetzung* nämlich, daß die Magnetisierbarkeit der Bronzen durch die Lösung einer Atomkombination gleicher Atome Mn, Al bedingt sei, müßte man ja Guß 1 wegen seiner größeren Konzentration — 33,0 Proz. gegenüber 29,3 bei M 8 — einen etwas höheren magnetischen Umwandlungspunkt zusprechen. Allerdings zeigen dann beide Bronzen noch einen verschieden großen Überschuß an Aluminium — 2,1 Proz. bei M 8 und 1,4 Proz. bei Guß 1 —, dessen uns

Inaug.-Diss. I. c): Die unter dem „Goreschen Phänomen“ bekannte anomale Längenänderung ist wesentlich kleiner, wenn der Probestab längere Zeit bei hoher Temperatur geglüht wurde; nach häufig wiederholtem Erhitzen oder lang andauerndem Glühen tritt diese anomale Längenänderung überhaupt nicht mehr auf. Der Grund dazu liegt in dem Verhalten des Kohlenstoffs. Ursprünglich ist derselbe bei hoher Temperatur in Form des Karbids Fe_3C (Cementit) im Eisen gelöst und gibt dann während langsamer Abkühlung bei Spaltung dieser festen Lösung (Martensit) Veranlassung zur Barrettschen Rekaleszenz und somit zur Anomalie der Längenänderung (Dilatation). Analoges Verhalten zeigt sich beim Anstieg der Temperatur. Durch wiederholtes oder lang andauerndes, starkes Erhitzen (oberhalb 900°) erfolgt jedoch eine *irreversible* Spaltung des Cementits in Eisen und Tempermkohle, womit dann eine Abnahme und schließlich ein Verschwinden des Goreschen Phänomens zusammenhängt.

1) Obige Umwandlungstemperatur 205° der ungealterten, *bleihaltigen* Bronze M 8 ist in Fig. 8 (p. 891) mit einem Kreuzchen bezeichnet.

unbekannter Einfluß auf die Lage der magnetischen Umwandlung denn auch wohl sich geltend machen würde.

Eine weitere *direkte* Stütze erhielt dann obige Hypothese später durch die Untersuchungen der bleifreien Bronzen 2, 36 und 71 (vgl. Tab. A, Kol. 4 u. 6, p. 864). Dieselben gestatten nämlich, innerhalb eines größeren Intervalles (27 bis ca. 35 Proz.), annähernd die Kurve festzulegen, welche die erstmaligen Umwandlungspunkte der *ungealterten*, *reinen* Aluminium-Manganbronzen als Funktion des maximal möglichen Gehaltes an Mn_1Al_1 darstellt (Fig. 8, p. 891), wenn man dabei von dem Vorhandensein freien Mangans bez. Aluminiums absieht, dessen Einfluß anscheinend auch nur sehr gering ist. Hieraus erkennt man nun sofort, daß in der Tat eine *bleifreie* Bronze mit demselben (maximal möglichen) Mn_1Al_1 -Gehalt (29,3 Proz.) wie M 8 bei etwa 205° (vgl. Fußnote 1 auf p. 870) ihre erstmalige Umwandlung erfahren muß.

Guß M 8. (Vgl. Fig. 2, p. 872 und Fig. 8, p. 891.) Von der Bronze M 8 standen mir zwei aus verschiedenen Güssen stammende Probestücke (p. 865 u. p. 870, Zeile 8—11) zur Verfügung. Dasjenige, dessen Verhalten im vorigen beschrieben, wurde *ungealtert* untersucht; das andere (M 8) derselben erhitze ich zunächst 50 Stunden lang in siedendem Toluol (110°), also bei einer Temperatur, welche jedenfalls *unterhalb* der erstmaligen magnetischen Umwandlung gelegen war, wie man unter Berücksichtigung der hohen Mangan-Aluminiumkonzentration von 33,1 Proz. und der Ergebnisse von M 8 vermuten darf. Um so überraschender sind daher die Ergebnisse einer ballistischen Aufnahme (Fig. 2, Kurve I): dieselbe ergab Abnahme der Magnetisierbarkeit, sodann vollständige Verschiebung der kritischen Temperatur; bei 210° war die Bronze M 8 noch ziemlich stark magnetisierbar, wenngleich die ballistische Kurve bereits in starker Senkung zum magnetischen Umwandlungspunkte hin begriffen ist; für letzteren läßt sich aus dem Verlaufe dieser Kurve eine Temperatur von etwa 250° C. vermuten. Hier aber würde auch annähernd Umwandlung der *bleifreien* Bronze *gleicher* Zusammensetzung liegen (vgl. Fig. 8, p. 891), und man wird wohl kaum fehlgehen, beide Temperaturen als ihrem Wesen nach identisch anzunehmen. Wahrscheinlich zeigen sich hier dieselben Erscheinungen wie bei M 8 (p. 869 und 870), nur

mit dem Unterschied, daß dieselben dieses Mal bereits durch *längeres* Erhitzen auf einer *unterhalb* des magnetischen Umwandlungspunktes gelegenen Temperatur veranlaßt sind.

Die Induktionskurve I (Fig. 2) bietet übrigens auch noch in anderer Hinsicht ein interessantes Bild: Wie aus dem unbestimmten, hin und her schwankenden Verlauf derselben zu ersehen ist, scheint sich die Bronze nach dem langen Erhitzen

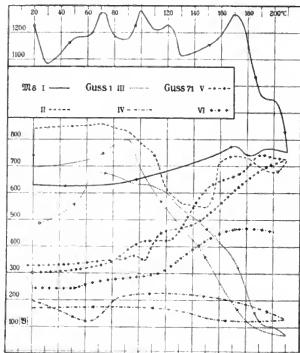


Fig. 2.

auf 110° in einem äußerst *labilen* Zustande befunden zu haben. Ferner weisen die ballistischen Aufnahmen unverkennlich auf eine Strukturänderung bei etwa 130° hin; möglicherweise entspricht diese Temperatur der magnetischen Umwandlung der *ungealterten* Legierung unmittelbar nach ihrem Guß.

Bei 210° wurde die Erwärmung abgebrochen. Indessen erfolgte nunmehr nicht, wie sonst meistens üblich, von 10 zu 10° eine ballistische Aufnahme; von 80° abwärts wurden keine

Messungen mehr vorgenommen. M 8 zeigte dann während der Abkühlung einen verhältnismäßig ruhigen Verlauf der Induktion, jedoch hatte sich bis Zimmertemperatur wieder ein äußerst *labiler* Zustand ausgebildet. Jede neue ballistische Messung brachte andere und zwar zunehmende Induktionswerte: 630, 854, 874, 882; nach 100 schnellen Wechseln des Magnetisierungsstromes ergaben sich dann die Induktionen 888, 854, 842. Diese Erscheinung bietet hier offenbar in gewissem Sinne ein Analogon zur Unterkühlung oder auch zum Siedeverzug einer Flüssigkeit. Da nämlich die Abkühlung der Bronze von 80° ab sich selbst ruhig überlassen war, so konnte sich durch eine Art von Unterkühlung ein labiler Zustand ausbilden, der erst durch die ballistischen Messungen infolge der mit jedem Stromwechsel verbundenen magnetischen molekularen Erschütterungen ausgelöst wurde.

Nunmehr wurde noch eine zweite ballistische Versuchsreihe ausgeführt; die hierbei resultierende Induktionskurve (Kurve II) weist ebenfalls deutlich auf eine Strukturumwandlung bei etwa 130 bis 150° hin. Bei 210° wurden die Messungen eingestellt, woselbst die Bronze noch weit von ihrer magnetischen Umwandlung entfernt war. Um Aufklärung über die Lage des magnetischen Umwandlungspunktes zu erhalten, erfolgte jetzt eine Untersuchung im Dilatometer bis 280° . In Übereinstimmung mit den ballistischen Ergebnissen zeigte auch die Ausdehnungskurve bei 130 bis 140° einen anomalen Verlauf. Weiterhin *schien* bei 250 bis 260° nochmals eine Anomalie der Dilatation hervortreten, jedoch entging dieselbe wegen ihres äußerst geringen Betrages einer *sicheren* Feststellung.

GnB P 6. (Vgl. Fig. 3, p. 875; Fig. 6, p. 881 und Fig. 8, p. 891.) Bei erstmaligem Erhitzen (Fig. 3, Kurve I) der *ungealterten, bleihaltigen* Bronze P 6 war der Umwandlungspunkt bei etwa 75° gelegen. Analog den Ergebnissen von M 8 zeigte sich beim Abkühlen nur eine geringe Temperaturhysterese von etwa 5° , gleichfalls war nach der Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur die Magnetisierbarkeit der Bronze gestiegen. Bei $17,5^{\circ}$ wurde der Stab herausgenommen und dann noch in Eis *plötzlich* bis 0° weiter abgekühlt. Wie zu erwarten, blieb jedoch hierbei die Magnetisierbarkeit der Legierung sozusagen unverändert (Abstieg von Kurve I, *Knick*), da be-

kanntlich chemische Gleichgewichtserscheinungen im Gegensatz zu den physikalischen nur *allmählich* einzutreten pflegen.¹⁾ Charakteristisch sind in dieser Beziehung die Ergebnisse einer zweiten und dritten ballistischen Versuchsreihe, wobei der ganze Apparat im Messingkasten eingeschlossen, dieses Mal von ca. 20 bis 0° einer *langsamen* Abkühlung mittels Eis ausgesetzt wurde. Hierbei verlief natürlich die Induktionskurve von 20° abwärts im *selben* Sinne weiter wie zuvor, entsprechend einer weiteren, bedeutenden Zunahme der Magnetisierbarkeit. Im übrigen zeigten diese beiden ballistischen Aufnahmen (Kurven II und III) dasselbe Verhalten wie während der ersten Erwärmung, nur stieg dabei die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung auf 95 bez. 105°. Es folgte jetzt eine Untersuchung im Dilatometer (Fig. 6, Kurve 4, p. 881), welche eine ganz *minimale* Anomalie der Ausdehnung (Kontraktion) bei ca. 120° aufwies. Eine nochmalige ballistische Messung (Kurve IV) ergab sodann eine magnetische Umwandlungstemperatur von 120°.

Ich wollte nun versuchen, auch hier wie bei M 8 durch wiederholtes starkes Erhitzen eine größere sprungweise Verschiebung des Umwandlungspunktes herbeizuführen; dreimaliges Erhitzen (Kurve V) auf 140° zeigte jedoch keinen Erfolg: die kritische Temperatur blieb genau bei 125° liegen. Nunmehr erhitze ich P 6 55 Stunden lang in siedendem Toluol (110°); hierbei war jedoch durch einen Unfall zuletzt alle Flüssigkeit verdampft, so daß für einige Zeit eine Temperatur von etwa 200—220° eingetreten sein mag. Letztere Temperatur war jedenfalls nicht überschritten, da die Seidenumspinnung der Spulen noch vollständig unversehrt geblieben war (p. 856). Ballistische Aufnahmen (Kurven VI und VII) ergeben jetzt bedeutende Abnahme der Induktion und einen gewaltigen Sprung der kritischen Temperatur um etwa 110 bis 120°. Dilatometrisch gab sich dann die Lage der Umwandlung bei 240 bis 250° durch den anomalen Verlauf der Ausdehnung ganz schwach zu erkennen. Die Überschreitung des Umwandlungspunktes hatte hierbei wieder eine Zunahme der Induktion (164,2 Proz.) in Verbindung mit einer dauernden Kontraktion des Probestabes um $\frac{2}{100}$ mm zur Folge. Man hätte nun ver-

1) Vgl. meine Inaug.-Diss. I. c. p. 127, Zeile 25—34.

muten sollen, daß fernere ballistische Aufnahmen noch eine geringe Erhöhung der Umwandlungstemperatur ergeben würden. Indessen brachten Versuche in dieser Richtung ein sehr interessantes, unerwartetes Resultat: Durch die Erwärmung der Bronze im Dilatometer bis auf 260° war nunmehr die kritische Temperatur wiederum gesunken (Kurve VIII); sie lag jetzt bei 200° , also *innerhalb* des Intervalles von 125 bis ca. 240° , welches der Umwandlungspunkt nach der neunten Versuchsreihe übersprungen hatte. Eine nochmalige Erwärmung (Kurve IX) von P 6 im Schlußjoch ergab wieder eine Erhöhung der kritischen

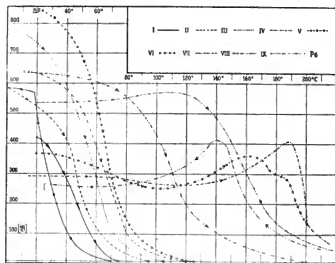


Fig. 3.

Temperatur auf etwa 240° . Dilatometrisch wurde dieser Punkt *nicht* verzeichnet: abgesehen von einer geringen Störung bei 130° erschien die Ausdehnung bis 270° vollständig regelmäßig. Nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur ergab sich dieses Mal trotz Überschreitens der kritischen Temperatur eine Verstärkung der Magnetisierbarkeit. (Die Zunahme der Induktion betrug 40,3 Proz.)

Von besonderem Interesse ist nun die Frage, wie sich eine *bleilose* Aluminium-Manganbronze von im übrigen *gleicher* Zusammensetzung wie P 6 verhält? Hr. Heusler stellte mir



in lebenswürdiger Weise eine annähernd solche Legierung — mit 27,0 Proz. Mn, Al_1 und 0,8 Proz. Al-Überschuß gegenüber 26,7 bez. 0,3 Proz. bei P 6 — in Guß 2 zur Verfügung, wenn man von den äußerst geringen Spuren Blei absieht, welche als Verunreinigung des Kupfers vorhanden sind, aber im Verhältnis zum künstlichen Bleizusatz der Bronze P 6 keine Rolle spielen.

Eine ballistische Untersuchung von Guß 2 ergah nun, daß die kritische Temperatur direkt nach dem Guß bei 125° gelegen ist. Hieraus, sowie aus den weiteren Messungen an Guß 36, 1 und 71 folgte dann später (Fig. 8, p. 891), daß eine Bronze mit *demselben* (maximal möglichen) Gehalt an Mn, Al_1 wie P 6 (26,7 Proz.) eine erstmalige Umwandlungstemperatur von etwa 120° besitzt.

Man ersieht also, daß bei der bleihaltigen Legierung P 6 die magnetische Umwandlung bereits innerhalb der fünf ersten Versuchsreihen ganz *allmählich* bis zu jener Temperatur (120°) gestiegen war, welche etwa dem Umwandlungspunkt der *bleifreien* Bronze *gleicher* Zusammensetzung bezüglich Mangan- und Aluminiumgehalt entsprechen würde. Das Blei, welches direkt nach dem Guß die im Verhältnis zu Guß 2 erniedrigten Umwandlungstemperaturen von P 6 bedingte, hat diese Eigenschaft offenbar schnell verloren. Indessen haben wir hier in qualitativer Hinsicht wohl denselben Zusammenhang (p. 869 und 870) wie zwischen M 8 und Guß 1. Wie nun aber der bei P 6 konstatierte Sprung¹⁾ der Umwandlungstemperatur von 125° auf etwa 240° zu erklären, läßt sich vorläufig noch nicht einsehen, bevor weitere Versuche, besonders die mikrographischen an geätzten Schliften, mehr Klarheit über die ganze Konstitution der Bronzen gebracht haben.

Guß 2. (Vgl. Fig. 4, p. 877.) Unmittelbar nach dem Guß war die kritische Temperatur (Fig. 4, Kurve I) der *bleifreien* Legierung bei 125° gelegen. Innerhalb acht weiterer, teils ballistischer, teils dilatometrischer Versuchsreihen (Kurven II bis VII) stieg²⁾ dann die Lage der magnetischen Umwandlung

1) Vgl. Guß 2, p. 878 letzter Abschnitt.

2) Bei den neun Versuchsreihen ergaben sich die kritischen Temperaturen θ_c gleich 125° ($\theta_c = 108^{\circ}$), 135° (105°), 145° (134°), 151° , 158° , 171° (166°), 199° , 204° (181°) bez. 210° (185°).

allmählich bis auf 204° . Hierbei zeigten die ballistischen Kurven im wesentlichen denselben Charakter wie diejenigen der bisher beschriebenen *bleihaltigen* Bronzen, nur traten zuweilen größere Werte der Temperaturhysteresis auf als bisher. Die drei ersten Versuchsreihen ergaben geringe Zunahme, Reihe 4—8 dann eine jedesmalige, im allgemeinen unbedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit; indessen hatte nunmehr eine Erhitzung im Dilatometer bis 250° wiederum eine Steigerung der Induktion zur Folge.

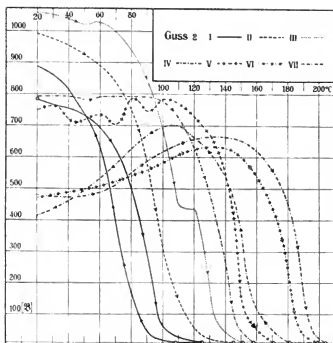


Fig. 4.

Im ganzen wurden zwei *dilatometrische* Untersuchungen vorgenommen (Versuchsreihe 2 und 9); dieselben ließen beide sowohl beim Temperaturanstieg als auch während der Abkühlung durch äußerst geringe, aber noch mit Sicherheit wahrnehmbare Anomalie der Ausdehnungskurve (Kontraktion bez. Dilatation) die Lage der magnetischen Umwandlung erkennen;

zudem ergab sich nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur eine *dauernde* Kontraktion der Länge um $\frac{1}{100}$ bez. $\frac{3}{100}$ mm.

Zum Schluß sei noch hervorgehoben, daß der bei P 6 konstantierte Sprung der Umwandlungstemperatur von 125 auf ca. 240° (vgl. p. 874 und 876) hier bei Guß 2, der *bleilosen* Bronze annähernd gleicher Zusammensetzung, trotz der wiederholten Erhitzungen auf hohe Temperaturen *kein* Analogon gefunden hat.

Guß 36. (Vgl. Fig. 5, p. 878 und Fig. 6, p. 881.) Mit steigender Temperatur blieb die Magnetisierbarkeit der *blei-freien* Bronze 36¹⁾ zunächst nahezu vollständig konstant (Fig. 5, Kurve I) bis zu einer Temperatur von 160°, von hier ab begann die Suszeptibilität langsam zu sinken; um so schroffer war dann der Abfall der Magnetisierbarkeit von 190—208°,

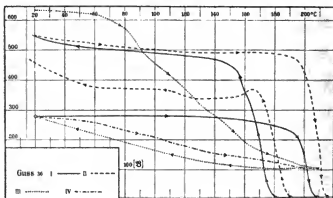


Fig. 5.

woselbst die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung gelegen ist. Nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur war der ballistische Induktionswert um 94,6 Proz. gewachsen; von besonderem Interesse ist sodann noch der große Betrag der Temperaturhysteresis, welche 28° umfaßte. Eine zweite ballistische Aufnahme (Fig. 5, Kurve II) zeigte im wesentlichen dasselbe Verhalten: sie ergab eine Temperaturhysteresis von 25° und Verschiebung des Umwandlungspunktes θ_c auf 216°, indessen erfolgte dieses Mal eine Abnahme der Suszeptibilität.

1) Dieses ist dieselbe Bronze, welche in der vorläufigen Publikation I. e.) mit 36a bezeichnet wurde.

Nunmehr wurde Guß 36 zweimal im Dilatometer untersucht: Während der ersten Versuchsreihe trat leider bei 130° eine Störung ein, so daß hierselbst die Dilatation unterbrochen werden mußte. Ein neuer Temperaturanstieg bis 250° verzeichnete eine geringe anomale Kontraktion bei $215-225^{\circ}$ (Fig. 6, Kurve 5); derselben entsprach während der Abkühlung bei 160° eine anomale Dilatation von sehr geringem Umfange. Beide dilatometrische Aufnahmen hatten wieder eine Steigerung der Magnetisierbarkeit zur Folge.

Ich versuchte jetzt, die Legierung durch 50ständiges Erhitzen in siedendem Anilin (184°), alsdann durch 48ständiges Erhitzen in siedendem Toluol (110°) in einen Zustand stabileren Gleichgewichts und eventuell stärkerer Magnetisierbarkeit überzuführen. Die Resultate entsprachen jedoch den Erwartungen keineswegs: zunächst ergab sich beide Male eine Abnahme der Suszeptibilität (35 bez. 68 Proz. Induktionsabnahme), so daß die Bronze schwächer magnetisierbar wurde als je zuvor; zudem befand sich Guß 36 nach der letzten Dauererhitzung in einem äußerst labilen Zustande, wie die ballistischen Induktionswerte deutlich erkennen lassen: die Induktion betrug bei einer ersten Messung 108, alsdann mehrere Male nur noch etwa 80. Fünf Tage später ergaben erneute ballistische Aufnahmen die Werte 642 und 634, womit die Legierung nunmehr den *höchsten* Wert ihrer Magnetisierbarkeit erreicht hatte. Indessen entsprachen diese hohen Werte der ballistischen Induktion wohl keineswegs sehr stabilen Verhältnissen; eine ballistische Versuchsreihe bis 210° führte wieder diejenigen Werte der Suszeptibilität herbei, welche die Bronze unmittelbar nach dem Guß besessen. Im übrigen zeigten diese und eine abermalige ballistische Aufnahme (Fig. 5, Kurven III und IV), daß Guß 36 bei 210° noch schwach magnetisierbar war. Der Umwandlungspunkt selbst wurde nicht erreicht; wo letzterer gelegen, ließ auch eine dilatometrische Aufnahme nicht mit Sicherheit erkennen, es *schien* allerdings bei $230-240^{\circ}$ eine ganz geringe Anomalie (Kontraktion) der Ausdehnung vorhanden zu sein.

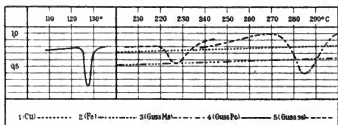
Guß 1. (Vgl. Fig. 2, p. 872.) Die erste ballistische Aufnahme (Fig. 2, Kurve III) wurde bei 210° abgebrochen; hierselbst war die *bleifreie* Bronze nur noch sehr schwach magneti-

sierbar, der Umwandlungspunkt selbst dagegen noch nicht ganz erreicht. Letzterer scheint, wie aus dem Verlaufe der ballistischen Kurve zu ersehen ist, bei etwa 240° gelegen zu haben. Nunmehr erfolgte eine Aufnahme im Dilatometer bis 285° , welche eine ganz bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit zur Folge hatte. Die Probe zeigte während des Anstieges der Temperatur geringe anomale Kontraktion bei 250 bis 260° und während der Abkühlung eine anomale Dilatation bei ca. 230° ; letztere war jedoch nicht mehr mit aller Sicherheit zu konstatieren. Eine nochmalige ballistische Aufnahme (Fig. 2, Kurve IV) ergab sodann, daß auch jetzt der magnetische Umwandlungspunkt noch weit oberhalb 200° gelegen war.

Guß 71. (Vgl. Fig. 2, p. 872.) Unmittelbar nach dem Guß wurden znnächst zwei ballistische Aufnahmen bis 208 bez. 200° gemacht (Fig. 2, Kurven V und VI); speziell die erste derselben ergab eine ballistische Kurve von sehr wenig ausgesprochenem Charakter; sodann zeigten beide Versuchsreihen selbst bis zu den höchsten Temperaturen noch Steigerung der Suszeptibilität. Zum Schluß erfolgte eine Untersuchung im Dilatometer bis 360° , welche eine relativ große, dauernde Längenkontraktion ($\frac{1}{100}$ mm) und eine Abnahme der Induktion um 69 Proz. zur Folge hatte. Zudem zeigte die im übrigen regelmäßige Ausdehnungskurve geringe anomale Kontraktion bei 110 – 120° und eine längere anomale Kontraktionsperiode bei 260 – 340° mit zwei maximalen Anomalien bei 290 und 330° . Die Kontraktion des Probestabes während der Abkühlung schien dagegen so gut wie regelmäßig.

Graphisches Auswertungsverfahren der dilatometrischen Messungen (Fig. 6, p. 881). Die dilatometrisch-ballistischen Aufnahmen der sieben Bronzen haben ergeben, daß der Strukturumwandlung beim Verschwinden bez. Wiederauftreten der ferromagnetischen Eigenschaften im allgemeinen nur äußerst geringe Anomalien der Ausdehnung entsprechen. Vielfach machte sich die magnetische Umwandlung der Legierungen bei den *dilatometrischen* Messungen überhaupt nicht bemerkbar; aber selbst in den Fällen, wo eine geringe Unregelmäßigkeit zutage trat, war dieselbe stets nur von so geringem Umfange, daß sie bei einer graphischen Wiedergabe der Ausdehnungskurve fast gar nicht zur Geltung kommen würde. Indessen lassen sich diese Ano-

mahlen der Ausdehnung doch ganz deutlich graphisch wiedergeben, wenn man anstatt der Ausdehnung selbst den Verlauf des Differentialquotienten jener Kurve, d. h. den Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur auftragen würde. In nachstehender Fig. 6¹⁾ ist dies nahezu durchgeführt, insofern nämlich bei der *praktischen* Ausführung, besonders in Gegenden anomaler Ausdehnung, zur Bestimmung der Differenzenquotienten möglichst enge Temperaturgrenzen in Rechnung gezogen wurden, so daß also in der Tat die Ordinaten



Graphisches Auswertungsverfahren der dilatometrischen Messungen.

Fig. 6.

mit sehr großer Annäherung den Verlauf des Differentialquotienten der Ausdehnungskurve wiedergeben; dabei entspricht die Einheit des Differenzenquotienten einer Skalenverschiebung von 1 mm pro 1° C. Auf diese Weise wurden zunächst zum Vergleich die Werte für Kupfer und Eisen (Kurve 1 bez. 2) eingezeichnet. Von den Bronzen selbst sind alsdann nur drei Beispiele (Kurve 3—5) zur allgemeinen Erläuterung wiedergegeben, und zwar wurden hierzu dilatometrische Ergebnisse der Bronzen M 8, P 6 und 36 benutzt, welche bei der Einzelbeschreibung der Versuchsergebnisse bereits (p. 868, 874 u. 879) ausführlich besprochen wurden.

2. Abkühlungsversuche I.

Die im vorigen beschriebenen ballistischen Untersuchungen der sieben Bronzen beschränkten sich im allgemeinen auf

1) Die Kurven dieser Figur sind zu korrigieren nach den Werten der Temperaturkorrekturkurve 3 in Fig. 7 (p. 886); alsdann noch Korrektur wegen des herausragenden Fadens, welche im Mittel zu 2 Proz. des jeweiligen Temperaturwertes angenommen werden mag.

Temperaturen *oberhalb* 20° ; es lag daher sehr nahe, nunmehr das Verhalten dieser Legierungen auch bei weiter gehender Abkühlung *unterhalb* Zimmertemperatur zu verfolgen. In dieser Hinsicht wurden zunächst durch *langsame* Abkühlung mittels Ather-Kohlensäure Versuche bis teilweise -60° angestellt. Dieselben ergaben, daß sich die Bronzen bei diesen tiefen Temperaturen genau so verhalten wie *oberhalb* Zimmertemperatur; mit weiter gehender Abkühlung erfolgte teils Zunahme, teils Abnahme (z. B. Guß 1) der Induktion, indessen besaßen — mit Ausnahme von P 6 — sämtliche Bronzen nach Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur nahezu dieselbe Magnetisierbarkeit wie vor der Abkühlung: die Änderung der Induktion belief sich auf 0 bis 10,7 Proz., P 6 hingegen ergab eine Erhöhung um 72,5 Proz. Ferner zeigten auch einige dieser Versuche sehr deutlich, wie leicht sich bei den Heuslerschen Legierungen trotz sehr langsamen Abkühlens labile Gleichgewichtszustände ausbilden; nach mehrfachem Kommutieren des Magnetisierungsstromes ergaben sich hierbei wesentlich verschiedene Induktionswerte.

Zum Schluß wurden diese Resultate noch durch Abkühlungsversuche mittels flüssiger Luft bis -120° erweitert: hierbei ergab sich, daß sämtliche Bronzen nach Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur so gut wie unverändert geblieben waren (maximale Änderung der Induktion gleich 9,6 Proz.). Induktionsbestimmungen nach 100 Wechseln des Magnetisierungsstromes zeigten ferner, daß sich alle sieben Legierungen nunmehr auch in ziemlich stabilem Gleichgewicht befanden (maximale Änderung der Induktion gleich 10,5 Proz.).

3. Dilatometrische Messungen bis 520° .

(Vgl. Fig. 7¹⁾, p. 886 und Tab. B, p. 884.)

Soweit bisher besprochen, wurden die *dilatometrischen* Untersuchungen der Bronzen nur um wenige Grad über die kritischen Temperaturen der magnetischen Umwandlungen hinaus ausgedehnt; letztere traten dabei nur durch äußerst geringe Anomalien zutage und hatten im allgemeinen auch nach Abkühlen auf Zimmertemperatur keine meßbaren (oder

1) Wegen Bedeutung der Kurven 1, 2 und insbesondere 3 in Fig. 7 vgl. p. 862 und 863.

nur sehr geringe) *dauernde* Längenänderungen zur Folge. Ich untersuchte nun die Bronzen im Dilatometer noch bis zu einer Temperatur von ca. 520° , um etwaige *oberhalb* der *magnetischen* Umwandlungspunkte gelegene Strukturumwandlungen aufzufinden. Es zeigte sich, daß meist zwischen 400 und 500° weitere Umwandlungen erfolgen, welche dilatometrisch von teilweise sehr großen Anomalien begleitet und in vielen Fällen selbst nach Abkühlen auf Zimmertemperatur noch irreversibel sind; ferner ergaben sich jetzt in *sämtlichen* Fällen *dauernde* Längenänderungen (im Maximum $0,42$ Proz.), zudem trat meist völliger Verlust oder bedeutende Schwächung der ferromagnetischen Eigenschaften auf. So waren nach der Dilatation bis 520° die Legierungen P 6, 2, 36 und 71 so gut wie unmagnetisierbar, Guß 1 und M 8 waren auch bedeutend geschwächt, nur M 8 zeigte ein abweichendes Verhalten: hier ergab sich bedeutende Verstärkung der Magnetisierbarkeit, der ballistisch gemessene Induktionswert war um $14,1$ Proz. gewachsen. Nach einer nochmaligen *zweiten* Erhitzung von M 8 auf 520° war die Induktion nunmehr wiederum auf etwa das Fünffache gestiegen. Von besonderem Interesse ist in dieser Beziehung auch das Verhalten der Bronze P 6: Während die erste Erhitzung bis 480° eine *Abnahme* der Induktion um $98,5$ Proz. ergab, erfolgte bei einer nochmaligen Erwärmung bis 520° eine *Zunahme* der Induktion um 868 Proz. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf Tab. B p. 884 verwiesen.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß auch hier, wie bei den früheren Untersuchungen im Dilatometer, die Anomalien während des *Austieges* der Temperatur stets einen größeren Umfang annahmen als während der Abkühlung; letztere ergab sogar in vielen Fällen einen ganz regelmäßigen Verlauf, ohne überhaupt ein Analogon zu einer eventuell bei steigender Temperatur erfolgten Anomalie erkennen zu lassen.

Auch in einer anderen Beziehung verdienen diese dilatometrischen Messungen noch besonderes Interesse: sie zeigten nämlich, daß infolge der häufigen und teilweise lang andauernden Erhitzung auf hohe Temperaturen (bis ca. 300°C.) nunmehr die Änderung der ferromagnetischen Natur dieser Bronzen meist überhaupt nicht mehr von einer anomalen Längenänderung begleitet war. Allerdings wäre es in einzelnen Fällen

Tabelle B. ¹⁾

Guß Nr.	Induktion β vor dem Erhitzen	Nach dem Erhitzen bis 520°			Induktion β nach d. Erhitzen	
		Zunahme d. Indukt. in Proz. bei 20°	Dauernde der Länge in Proz.	Änderung des spez. Gewichtes in Proz.		
M 8	170	+14,1	-0,061 ₅	+0,18 ₅	194	Nach dem 1. Erhitzen
	194	+369,1	-0,07 ₇	+0,23 ₁	910	" " 2. "
W 8	374	- 28,3	-0,32 ₃	+0,96 ₃	268	
P 6 ²⁾	622	- 98,5	+0,15 ₄	-0,46 ₂	9,5	" " 1. "
	9,5	+868,4	-0,21 ₅	+0,64 ₆	92	" " 2. "
2	789	- 97,6	+0,20	-0,60	19,2	
36	198	- 94,8	+0,41 ₅	-1,21 ₆	10,6	
1	259	- 42,9	-0,04 ₆	+0,13 ₃	148	
71	68,1	- 77,5	-0,35 ₄	+1,06 ₁	15,3	

auch möglich, daß neuere, eventuell durch die Abkühlungsversuche erzeugte Strukturänderungen noch weiterhin Steigerung der kritischen Temperatur über den zuletzt bestimmten Wert hinaus zur Folge hatten, so daß nunmehr vielleicht eine bedeutende Anomalie *oberhalb* 300° der magnetischen Umwandlung entsprechen würde.

Im einzelnen ergaben diese dilatometrischen Aufnahmen bis ca. 520° folgende Resultate, welche zudem in Fig. 7 teilweise graphisch dargestellt sind:

1) Zum Vergleiche seien die Volumänderungen angegeben, welche den Umwandlungen der Eisen-Kohlenstofflegierungen parallel laufen. Charpy und Grenet fanden (Bulletin de la Société d'Encouragement 104. p. 464. 1903) für eine Probe mit 0,03 Proz. C bei der Umwandlung des β Eisens in γ -Eisen (880°) die Volumkontraktion von 0,24 Proz. Die Volumänderung bei der Umwandlung von α -Eisen in β -Eisen (770°) hat nach Le Chatelier und Grenet einen nicht merklichen Wert. Die Goresche Längenänderung des Eisens, welche der Spaltung bez. Bildung des Martensits entspricht, fand Charpy bei Proben mit 0,64—0,93 C bei 690° zu 0,13 Proz. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß sich mit meinem Dilatometer (vgl. oben p. 859) unter Verwendung eines am Spiegel reflektierten Strahles einer Bogenlampe und bei einem Skalenabstände von ca. 6 m das Goresche Phänomen sehr schön objektiv demonstrieren läßt.

2) Temperaturanstieg beim *ersten* Erhitzen nur bis 480°.

M 8: Minimale Kontraktion bei 110—120°, Ausdehnung verläuft sonst sozusagen regelmäßig¹⁾, ohne selbst die Änderung der magnetischen Modifikation anzuzeigen. Eine zweite Untersuchung bis 520° ergab eine minimale Kontraktion bei 140°, sonst ebenfalls regelmäßigen Verlauf. Ferner traten nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur beide Male dauernde Volumkontraktionen auf; entsprechend ergaben sich bleibende Längenänderungen von $\frac{4}{100}$ bez. $\frac{5}{100}$ mm (0,061_s bez. 0,07₇ Proz., mitbin *dauernde* Zunahme des spezifischen Gewichtes²⁾ um 0,18_s bez. 0,23₁ Proz.); gleichzeitig — im Gegensatz zur *ersten* Dilatation nach dem Guß — erfolgte bedeutende Zunahme der Induktion um 14,1 bez. 36,9 Proz.

Interessant ist die anomale Strukturänderung bei 120 bez. 140°, da bei jenen Temperaturen ursprünglich nach dem Guß der Verlust der ferromagnetischen Eigenschaften eintrat. Eine neue ballistische Aufnahme (Fig. 1, Kurve VIII, p. 886) ergab zwischen 120 und 140° auch bedeutende Schwankungen der Induktionskurve, zeigte indessen, daß der magnetische Umwandlungspunkt noch sehr hoch gelegen war. Bei 160° wurde daher der Versuch abgebrochen, die Induktion betrug daselbst noch 690 abs. Einheiten.

M 8: Dauernde Kontraktion um 0,21₁ mm (0,32_s Proz.) und Abnahme der Induktion um 28,3 Proz. Während des Temperaturanstieges geringe anomale Kontraktion bei 110 bis 120° — analog wie bei M 8 — und bei 340—330°; Dilatation sonst regelmäßig.

P 6: Temperaturanstieg nur bis 480°. Ausdehnung (Fig. 7, Kurve 4) nahezu regelmäßig bis ca. 400°; von dort bis 480° tritt deutlich eine Periode anomaler Dilatation hervor. Nach Abkühlen war Bronze so gut wie unmagnetisierbar; dauernde Längendilatation von 0,10 mm (0,15₁ Proz.). *Vollkommen* verschieden verhielt sich P 6 bei einem nochmaligen Temperaturanstieg bis 520° (Fig. 7, Kurve 5), wobei sich dauernde Verkürzung um 0,14 mm

1) Wenn hier und im folgenden von einem regelmäßigen Verlaufe der Dilatation gesprochen wird, so ist von den mehr oder minder häufigen, aber äußerst geringen Schwankungen abgesehen, welche nur noch eben an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit (p. 859) auftraten und daher einer sicheren Feststellung nicht mehr zugänglich waren.

2) Vgl. Fußnote 3 p. 863.

(0,21% Proz.) und Verstärkung der Induktion um 868 Proz. ergab. Bei etwa 420° begann eine anomale Kontraktion, die bei 520° noch nicht beendet war. Während des Abstiegs der Temperatur geringe anomale Dilatation bei etwa 420° .

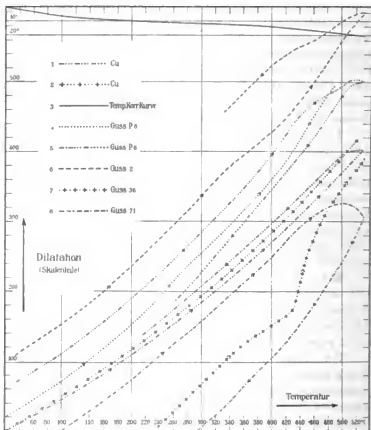


Fig. 7. 1)

Guß 2: (Fig. 7, Kurve 6). Kontraktionsperiode bei 320 bis 390° und Periode anomaler Dilatation bei 430 — 520° ; beim Abkühlen bedeutende anomale Dilatation von 480 — 440° . Nachher war Guß 2 nahezu unmagnetisierbar und ergab dauernde Verlängerung um $0,13$ mm (0,20 Proz.).

1) Wegen Bedeutung der Kurven 1 und 2 bez. 3 vgl. p. 862 u. 863.

Guß 36: (Fig. 7, Kurve 7.) Bei $330\text{--}420^\circ$ anomale Kontraktion, dann bedeutende anomale Dilatation bis 470° . Abstieg unregelmäßig, jedoch ohne scharf ausgeprägte Punkte. Nachher Bronze sozusagen unmagnetisierbar; bedeutende dauernde Längenänderung (Dilatation) von 0,27 mm (0,41% Proz.)

Guß 1: Dauernde Verkürzung um 0,03 mm (0,04% Proz.) und Abnahme der Magnetisierbarkeit. Während der Ausdehnung geringe Kontraktion bei 260° und längere Kontraktionsperiode von $440\text{--}480^\circ$.

Guß 71: (Fig. 7, Kurve 8.) Minimale Kontraktion bei $250\text{--}280^\circ$, dann von 430° ab Periode ganz bedeutender Anomalie (Kontraktion). Nachher Bronze fast unmagnetisierbar, zeigte ferner dauernde Verkürzung um 0,23 mm (0,35% Proz.).

4. Abkühlungsversuche II.

Zunächst wurden jetzt während *langsamer* Abkühlung mit Äther-Kohlensäure bis zu einer Temperatur von -60° einige ballistische Messungen angestellt; dieselben ließen zuweilen (z. B. bei P 6) äußerst *labile* Zustände erkennen, ergaben jedoch nach Wiedererwärmung auf 20° nur wenig veränderte Induktionswerte, ausgenommen bei Guß 2 und Guß 71, die eine Änderung um 41 bez. 12,4 Proz. aufwiesen. Nunmehr versuchte ich noch, die durch die Dilatation bis 520° geschwächten bez. nahezu unmagnetisierbar gewordenen Bronzen durch Abkühlung bis -189° wieder in einen stärker magnetisierbaren Zustand zu versetzen, indessen ergaben auch diese Versuche im allgemeinen keinen bedeutenden Einfluß. (Guß 2 und Guß 71 nahmen hierbei wieder diejenigen Werte der Magnetisierbarkeit an, die sie bereits bei Beginn der Abkühlungsversuche besessen hatten, woraus man also schließen darf, daß die obigen, nach der Abkühlung mit Äther-Kohlensäure bestehenden, großen Induktionsänderungen nur durch labile Zustände bedingt wurden.) Ferner zeigten sich auch sozusagen keine Änderungen der magnetischen Eigenschaften, als diese Abkühlungsversuche nochmals unter *dauernder* Wirkung eines magnetischen Wechselfeldes von ca. 100 abs. Einh. und 30 Wechseln pro Sekunde wiederholt wurden. Hierbei befanden sich sämtliche Probestücke in einer engen Magnetisierungsspule und wurden mit letzterer zusammen den tiefen Temperaturen ausgesetzt.

Die Abkühlung geschah in der Weise, daß zunächst mit Äther-Kohlensäure bis -55° *langsam* vorgekühlt und weiterhin mit flüssiger Luft die Temperatur *langsam* bis -165° erniedrigt wurde; alsdann kam zu den Stäben selbst noch flüssige Luft und erzeugte so eine — diesmal allerdings *schnelle* — Abkühlung bis -189°C .

Hiermit wurden die Versuche an den sieben *neuen* Aluminium-Manganbronzen abgeschlossen. Zum Vergleich ist noch in Tabelle A, Kolumne 7 (p. 864) eine kurze Beschreibung der schließlichen Struktur der Bronzen nach den vielen thermischen Behandlungen gegeben. Unmittelbar nach dem Guß waren sämtliche Proben mehr oder weniger feinkörnig-kristallinisch; Kolumne 7 zeigt also deutlich, wie sehr sich bei einigen Legierungen auch das makroskopische Gefüge geändert hat: so war z. B. Guß 36 zum Schluß ganz homogen wie „naturharter“ Stahl und zersplitterte sehr leicht. Zudem hatte bei mehreren Bronzen auch die anfänglich nicht unbeachtliche Festigkeit *sehr* gelitten (vgl. Guß 36).

5. Zusammenfassung.

Zum Schlusse will ich die Ergebnisse der hauptsächlichsten Beobachtungen noch einmal kurz zusammenfassen; im übrigen mögen die vorigen *Einzeldarstellungen* genügen, soweit dieselben kein zusammenfassendes Urteil ermöglichen. Hier müssen teilweise noch weitere Versuche zur Ergänzung angestellt werden, teilweise müssen auch Untersuchungen in anderer Richtung erst eine Aufklärung über die Konstitution dieser ganzen Körpergruppe bringen. Alsdann dürften manche der obigen einzelnen Versuchsergebnisse wohl noch dazu geeignet sein, um als Material beim Aufbau weiterer Schlüsse Verwendung zu finden.

1. Zunächst wurde die Erwärmung der Bronzen nur um wenige Grad über die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung hinaus ausgedehnt; hierbei ließen die ballistischen Aufnahmen während sämtlicher Versuchsreihen erkennen, daß sich die *ungealterten* Legierungen fast durchweg in einem Zustande mehr oder minder großen *labilen* Gleichgewichts befanden; in erster Linie aber zeigten die Bronzen eine geradezu enorme Abhängigkeit von ihrer thermischen Vorgeschichte:

Besonders auffallend ist, daß selbst die Lage der magnetischen Umwandlung sehr stark mit der Vorgeschichte der Legierung variiert, und zwar hatte jede erneute Erhitzung bis zum magnetischen Umwandlungspunkt und darauf folgende Abkühlung in den meisten Fällen ein Steigen der kritischen Temperatur zur Folge¹⁾. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht das Verhalten der *ungealterten* bleihaltigen Bronzen M 8 und P 6, bei denen sich *plötzliche* Verschiebungen des Umwandlungspunktes um nahezu 100° ergaben (vgl. hier p. 867 und p. 874).

2. Mit dem Verschwinden bez. Wiederauftreten der *ferromagnetischen* Eigenschaften war in vielen Fällen eine äußerst geringe Anomalie der Ausdehnung verbunden, und zwar eine anomale Kontraktion beim Erhitzen und eine Dilatation während der Abkühlung. Die Versuchsergebnisse zeigen ferner, daß fast stets die Zusammenziehung beim Erhitzen größer war wie die Ausdehnung beim Abkühlen; letztere trat vielfach überhaupt nicht in Erscheinung. Nach wiederholtem oder lang andauerndem Erhitzen machte sich die Änderung des *magnetischen* Zustandes der Bronzen im Dilatometer meistens überhaupt nicht mehr bemerkbar.

3. Die Temperaturhysterese des magnetischen Umwandlungspunktes schwankte bei den untersuchten Legierungen zwischen 5 und ca. 30°; indessen zeigten die *ungealterten* bleihaltigen Bronzen *vor* der *bedeutenden* Verschiebung ihrer kritischen Temperatur stets nur die minimalen Werte von etwa 5—10°.

1) Von besonderem Interesse würde in dieser Beziehung die Kenntnis der erstmaligen Lage und das Verhalten der kritischen Temperatur bei zuvor gealterten Bronzen sein (vgl. M 8, p. 871). Das Wandern des ursprünglichen Umwandlungspunktes der *ungealterten* Bronzen zu Werten höherer Temperatur und die bei der „Alterung“ vor sich gehenden Prozesse sind anscheinend ihrem Wesen nach eng verwandte, wenn nicht gleiche Vorgänge: die nach dem Guß mehr oder weniger labile Legierung wird durch wiederholtes oder lang andauerndes Erhitzen auf nicht allzu hohe Temperaturen in einen Zustand stabileren Gleichgewichtes übergeführt, dessen Umwandlungspunkt höher gelegen ist. Wählt man hierbei zum Erhitzen eine passende Temperatur („Temperatur-Optimum“, vgl. Marb. Gesellschaftsschrift p. 246. 1903), so kann sich gleichzeitig Verstärkung der Magnetisierbarkeit ergeben. Das Studium der Umwandlungspunkte scheint demnach die Aufklärung der bisher noch wenig bekannten Alterungserscheinungen der Heuslerschen Bronzen um vieles näher zu bringen.

4. Nach vorausgehender Erhitzung und alsdann erfolgender Abkühlung auf Zimmertemperatur ergab sich teils Verstärkung, teils Schwächung der Suszeptibilität, auch waren zuweilen minimale *dauernde* Volumänderungen zu konstatieren.

5. Völlig abweichend verhielten sich die Heuslerschen Bronzen, wenn die Erwärmung bis ca. 520° fortgesetzt wurde; vielfach traten dann *oberhalb* des magnetischen Umwandlungspunktes ganz bedeutende Anomalien der Ausdehnung auf, welche z. T. selbst nach Abkühlung auf Zimmertemperatur noch irreversibel waren und in allen Fällen mehr oder minder bedeutende *dauernde* Volumänderungen ergaben. Zudem trat meist völliger Verlust oder bedeutende Schwächung der ferromagnetischen Eigenschaften ein, in einigen wenigen Fällen allerdings auch bedeutende Zunahme der Suszeptibilität. Versuche, die magnetisch geschwächten Bronzen nunmehr durch Abkühlung bis -189° und gleichzeitige magnetische Molekularschütterungen wieder in einen Zustand größerer Magnetisierbarkeit zurückzuführen, hatten sozusagen gar keinen Erfolg.

6. Die Änderung der *ferromagnetischen* Natur trat dilatometrisch während des Temperaturanstieges nur durch Kontraktion hervor; entsprechend gab sich während der Abkühlung eine event. vorhandene Anomalie nur durch Dilatation zu erkennen. Die Strukturumwandlungen *oberhalb* der kritischen Temperatur hatten dagegen zuweilen auch bei steigender Temperatur anomale Dilatation und bei Temperaturabnahme anomale Kontraktion zur Folge. Andererseits nahmen auch hier die Anomalien während der Ausdehnung fast stets einen größeren Umfang an als solche während der Abkühlung; letztere blieben sogar in manchen Fällen gänzlich aus.

7. Wie in den Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. (5. p. 221 u. 222. 1903) und in der Marburger Gesellschaftsschrift (I. c. Bd. 13. Abt. 5. 1903) ausgeführt ist, haben die magnetometrischen Untersuchungen der Heuslerschen Legierungen zu der Annahme geführt, eine Atomkombination gleicher Atome Mn_1Al_1 als den *magnetisch* wirksamen Faktor anzunehmen; hierbei würde dann das Kupfer und ganz ebenso das überschüssig vorhandene Mangan bez. Aluminium, sowie die Spuren Eisen und Blei als Lösungsmittel fungieren. Unter Annahme dieser Voraussetzung sind in Tabelle A (Kolumne 4, p. 864) die *maxi-*

mal möglichen Prozentgehalte an Mn_1Al_1 für die einzelnen Bronzen berechnet — hierbei resultiert für Guß 36 ein Überschuß an Mangan, für alle übrigen Legierungen dagegen ein Überschuß an Aluminium (Kolumne 5) —; ferner sind in Kolumne 6 (Tab. A) die *erstmaligen* Umwandlungspunkte der sieben Legierungen verzeichnet. Man ersieht daraus, daß bei den *ungealterten bleilosen* Bronzen die ursprüngliche Umwandlungstemperatur erst schneller, nachher langsamer mit Zunahme der maximal möglichen Konzentration an Mn_1Al_1 steigt. In Fig. 8

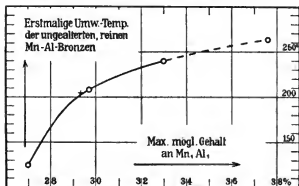


Fig. 8. 1)

sind diese vier Werte der erstmaligen kritischen Temperatur als Funktion des in Tabelle A, Kolumne 5 (p. 864) angegebenen, maximal möglichen Gehaltes an Mn_1Al_1 aufgezeichnet: man erkennt hieraus, daß bei den vier ungealterten, bleilosen Bronzen die Abhängigkeit der ursprünglichen, möglichst bald nach dem Guß bestimmten kritischen Temperatur von dem $MnAl$ -Gehalt nicht mehr den Gesetzmäßigkeiten unterliegt, welche für verdünnte Lösungen gelten.

Möglicherweise sind diese Abweichungen zum großen Teile durch die hohen Konzentrationen bedingt, andererseits können sie teilweise durch den Einfluß der Beimengungen erzeugt sein, in erster Linie also durch freies²⁾ Mangan bez. Aluminium,

1) Vgl. Fußnote 1 auf p. 870.

2) Freies Mn bez. Al wird zunächst durch die Zusammensetzung der Bronze bedingt, könnte andererseits aber auch durch teilweise Dissoziation des vorhandenen Mn_1Al_1 sich bilden.

nebenbei aber auch durch die Spuren Eisen und Blei. Daß speziell geringe Mengen von Blei als Fremdkörper bereits eine bedeutende Erniedrigung des Umwandlungspunktes zur Folge haben können, hat ja Hr. Heusler schon früher durch Versuche¹⁾ festgestellt, auch zeigen dies von neuem die Untersuchungen der beiden *ungealterten* bleihaltigen Bronzen M 8 und P 6 (Tab. A, p. 864). In welcher Richtung jedoch das Eisen und namentlich das freie Mangan bez. Aluminium die Lage der erstmaligen kritischen Temperatur beeinflußt, ist uns vorläufig noch völlig unbekannt.

In dieser Hinsicht aber dürfte es sich empfehlen, theoretische Spekulationen nach Möglichkeit zu vermeiden, bevor zahlreiche andere Untersuchungen dieser Bronzen eine breitere und vor allem festere Basis zum Aufbau einer Theorie geschaffen haben.

Übrigens hat auch Hr. Heusler bereits Vorversuche¹⁾ über die Abhängigkeit der kritischen Temperaturen von der Zusammensetzung der Bronzen angestellt. Auf Grund derselben glaubte er annehmen zu dürfen, daß die Umwandlungspunkte im allgemeinen mit steigendem Mangangehalt und bei gleichem Mangangehalt mit steigendem Aluminiumgehalt steigen. Diese Art der Abhängigkeit könnte — wie vorliegende Untersuchungen zeigen — natürlich nur von den *erstmaligen* Umwandlungstemperaturen nach dem Guß gelten; indessen wird sie durch die obigen Versuchsergebnisse der vier bleilosen Legierungen nur zum Teil bestätigt. Eine Ausnahme macht Guß 36, welcher einen Überschuß an *Mangan* aufweist, während sämtliche übrigen Bronzen überschüssiges *Aluminium* enthielten: Guß 36 besitzt nämlich den höchsten vorkommenden Prozentgehalt an Mn, ergibt aber trotzdem keineswegs den höchsten primären Umwandlungspunkt (vgl. Tab. A).

V. Versuche an alten Aluminium-Manganbronzen.

1. Dilatometrische Messungen bis ca. 515°.

(Vgl. Fig. 9, p. 893; ferner Tab. C, p. 894).

Wie oben (p. 858) bereits mitgeteilt wurde, standen mir von den früheren magnetometrischen Messungen der Herren

1) Marburger Gesellschaftsschrift, I. c. p. 261. 1903.

W. Starck und E. Haupt noch elf alte Güsse zur Verfügung, welche ich ebenfalls im Dilatometer bis zu einer Temperatur von ca. 515°C . untersuchte. Da jedoch ihre zum Teil sehr wechselvolle Vorgeschichte — speziell wegen der vorgenommenen Magnetisierungen — nicht in allen Punkten gegeben ist, so will ich von diesen dilatometrischen Ergebnissen nur diejenigen kurz mitteilen, welche *oberhalb* 350°C . erhalten wurden, nachdem also die Verwandlung des magnetisierbaren in den unmagnetisierbaren Zustand wohl meistens als beendet angenommen werden darf.

Die Längen dieser elf Probestäbe betrugen ca. 60 bez. ca. 50 mm, wie aus Tab. C zu entnehmen ist; dementsprechend kamen als Vergleichsobjekte zwei Kupferstäbe von obigen Längen zur Messung, deren Dilatationskurven, und zwar sowohl bei *stetig* (Kurve 1 bez. 4) wie bei *sprungweise* (Kurve 2 bez. 5) variierender Temperatur in Fig. 9 (p. 895) wiedergegeben sind. Hieraus resultieren dann die beiden aufsteigenden Temperatur-Korrektionskurven 3 bez. 6, welche Stäbe von 60 bez. 50 mm Länge bei *nicht* stationärem Verfahren gegenüber Aufnahmen mit stationären Temperaturpunkten ergeben. Die für eine jede Probe in Betracht kommende Korrektionskurve ist zudem in Fig. 9 hinter den Bezeichnungen der einzelnen Bronzen in Klammern noch angegeben. Weiterhin noch Korrektion wegen des „herausragenden Fadens“ (vgl. p. 863). Alle übrigen Daten: Zusammensetzung, Vorgeschichte und Magnetisierbarkeit dieser Legierungen, sind in der Tabelle C (p. 894) zusammengestellt.

Bei den dilatometrisch-ballistischen Untersuchungen der *neuen* Güsse war nur die Methode mit *stetig* gesteigerter Temperatur zur Anwendung gekommen; bei diesen *alten* Güssen wurden nun auch einige Messungen mit *stationären* Temperaturpunkten durchgeführt und zwar bei den Bronzen: Guß b, Guß 23 und Guß 30; letztere ergeben dabei bis 515° vollständig normale Verhältnisse.

Alle übrigen Bronzen sind nach der gewöhnlichen Methode untersucht und lieferten folgende Resultate: Regelmäßig war die Ausdehnung nur bei Guß 34 und 45, die anderen Güsse zeigten sämtlich einen anomalen Verlauf der Dilatation.

Guß 33 (Kurve 7 mit *einfachem* Pfeil) wurde zunächst nur bis 410° erhitzt, da momentan kein hochgradiges Thermometer

Guß Nr.	Länge in mm	Zusammensetzung ¹⁾		Vorgeschichte ²⁾	Magnetisierbarkeit ³⁾ vor den dilatometr. Messungen bei 5 = 150 abs. Einh.	Untersuchungen ⁴⁾ im Dilatometer bis 500°	Fig. 9, Kurve Nr.
		Mn	Al				
23	49,5	14,5	5,0	{ nicht gealtert; ganz alte Probe vom 27. II. 1899 erhitzt auf e (~60 St. 140°), zuletzt 150° }	1625	{ Stationäre Temp.-Punkte Ausdehnung regelmäßig Stationäre Temp.-Punkte Ausdehnung regelmäßig $T_g = 290-410^\circ$	7
30	52,0	28,8	5,8 ²⁾	{ nach dem Erstarren 2 Tage in siedendem Toluol erhitzt }	4900	{ unmagnetisierbar etwas stärk. magnetisierbar als Guß 34 }	8
33	60,5	24,4	13,8	{ 9 St. 180°, 1 St. bis 212° steigend; a_1 erhitzt auf e (60 St. 140-150°) }	4425	{ $T_g = 400-515^\circ$	9
34	50,8	28,1	3,6	{ nicht gealtert, Probe unnormal }	2850	{ $T_g = 410-515^\circ$ $T_g = 330-300^\circ$	10
35	60,2	27,7	5,7	{ wurde erst auf a_1 , dann auf e erhitzt }		{ Ausdehnung regelmäßig }	
39	60,2	27,4	11,1				
Extrat 44	60,2	25-26	13				
45	50,2	13,5	6-7				
a ⁴⁾	60,2	26	0	erhitzt auf e	nicht meßbar	{ $T_g = 410-450^\circ$	11
b ⁴⁾	49,5	27,6	0	erhitzt auf e	nicht meßbar	{ Stationäre Temp.-Punkte Ausdehnung regelmäßig $T_g = 420-450^\circ$ $T_g = 410-350^\circ$	12
50 ⁵⁾	50,2	23	20 Sb	erhitzt auf a_1			

1) Diese Angaben entstammen größtenteils den Messungen der Herren W. Starck und E. Haupt, Marburger Gesellschaftsschrift 1903, p. 263-265.

2) Al-Bestimmung ungenau (vgl. Marburger Gesellschaftsschrift 1903, p. 264).

3) Bezeichnungen: T und T_g = Temperaturen *anormal* Ausdehnung bei steigender bez. fallender Temperatur.

4) Guß a und Guß b sind aluminiumreiches Manganerzeugnis mit 0,6 bez. 1,2 Proz. Eisen.

5) Beschreibung dieser *Antimon*-Manganbronze im Kap. VI, p. 897.

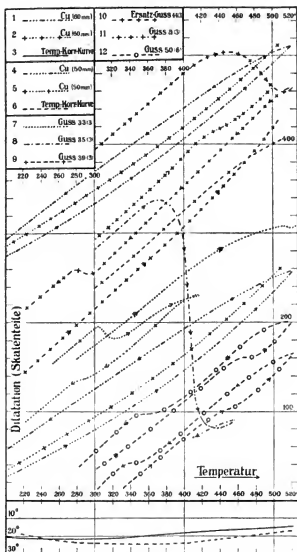


Fig. 9.1)

1) Wegen Bedeutung der Kurven 1 und 2 bez. 4 und 5 und insbesondere 3 bez. 6 in Fig. 9 vgl. p. 862 und 863. — Die hinter den Bezeichnungen der einzelnen Bronzen eingeklammerten Zahlen geben die Nummer der jeweiligen Temperatur-Korrektionskurve an.

zur Hand war; es zeigte sich bei 290—315° eine *bedeutende* anomale Kontraktion und weiterhin bis 410° noch geringere Kontraktion; während der Abkühlung geringe Dilatation bei 350—310°. Wesentlich verschieden verhielt sich die Legierung alsdann bei einem zweiten Temperaturanstieg bis 515° (Kurve 7 mit *doppeltem* Pfeil); die Ausdehnung war nunmehr regelmäßig bis etwa 375° und zeigte erst von dort bis 515° eine geringe Anomalie (Kontraktion). Abstieg regelmäßig.

Guß 35 (Kurve 8) gab einen sehr interessanten Fall: anomale Kontraktion zwischen 350 und 430°, dabei zog sich der Probestab in einem Intervall von etwa 40° (370—410°) um einen Betrag zusammen, welcher etwa $\frac{5}{4}$ der von 50—350° erfolgten Ausdehnung entsprach. Abkühlung regelmäßig, bis Zimmertemperatur war diese bedeutende Strukturumwandlung also wahrscheinlich irreversibel. *Bedeutende dauernde* Volumkontraktion entsprechend einer dauernden Zunahme des spezifischen Gewichtes um 4,2 Proz.!

Guß 39 (Kurve 9) zeigte von 400—515° geringe Kontraktion, Abstieg regelmäßig.

Guß 44 (Kurve 10 mit *einfachem* Pfeil). Bedeutende Anomalie bei 410—515°. Während der Abkühlung Dilatation bei 330—300°. Eine neue Versuchsreihe (Kurve 10 mit *doppeltem* Pfeil) ergab nunmehr bis 515° regelmäßige Ausdehnung.

Guß a, aluminiumfreies Mangankupfer (Kurve 11): Ganz geringe anomale Kontraktion bei 410—450°.

Diese Resultate sind in Fig. 9¹⁾ im wesentlichen wiedergegeben, es fehlen nur diejenigen Bronzen, welche einen regelmäßigen Verlauf der Ausdehnung zeigten. Desgleichen ist bei den übrigen Legierungen der absteigende Ast dort weggelassen worden, wo keine Anomalie verzeichnet wurde; eine *zweite* Aufnahme im Dilatometer ergab dann in sämtlichen Fällen auch beim *Erhitzen* eine vollständig regelmäßige Ausdehnungskurve.

Nunmehr stellte ich mit den Bronzen 30, 33, 39, 45 und 50 noch einige Abkühlungsversuche an. Diese Legierungen wurden zunächst bis -165° ganz *langsam* und dann noch bis -189° *schnell* abgekühlt (vgl. p. 888). Nach Wieder-

1) Vgl. Anm. 1 p. 895.

erwärmung auf Zimmertemperatur zeigte sich jedoch — mit Ausnahme von Guß 33 — bei keiner Probe eine Änderung der Magnetisierbarkeit; Guß 33 hingegen ergab eine Zunahme der Magnetisierbarkeit um etwa 50 Proz.

Schließlich wurden sämtliche Bronzen nochmals in obiger Weise abgekühlt unter gleichzeitiger *dauernder* Wirkung eines magnetischen Wechselfeldes von ca. 100 C.G.S. und 30 Wechseln pro Sekunde. Diese Versuche brachten indessen keine neuen Resultate.

Übrigens zeigte sich auch, daß *nach* der Dilatation bis 515° von diesen fünf Legierungen nur Guß 45 sozusagen unmagnetisierbar war, die übrigen vier besaßen teilweise (z. B. Guß 39) noch beträchtliche Magnetisierbarkeit.

VI. Versuche an Zinn-, Antimon- und Wismutbronzen.

(Vgl. Fig. 9, p. 895, ferner Tab. C, p. 894 und Tab. D, p. 898.)

Zusammen mit den in Kap. V beschriebenen *alten* Aluminium-Manganbronzen wurde auch die Antimonbronze 50 untersucht, deren Zusammensetzung und Vorgeschichte aus Tab. C zu ersehen ist. Hierbei ergab die dilatometrische Untersuchung bis 515° folgende Resultate (Fig. 9, Kurve 12 mit *einfachem* Pfeil): Es zeigte sich anomale Kontraktion bei 420 bis 450° und während der Abkühlung anomale Dilatation bei 410 bis 380° . Diese Umwandlung scheint ziemlich reversibel zu sein. Eine neue Dilatation bis 515° (Fig. 9, Kurve 12 mit *doppeltem* Pfeil) gab nahezu dieselben Verhältnisse; Anomalie bei 430 — 470° bez. 430 — 390° .

Nunmehr wurden mit Guß 50 noch Abkühlungsversuche bis -189° angestellt, indessen blieb hierdurch die Magnetisierbarkeit der Bronze unverändert.

Im Anschluß an obige Abkühlungsversuche untersuchte ich schließlich noch einige andere mit Zinn, bez. Antimon oder Wismut legierten Manganbronzen, deren Bezeichnung und Zusammensetzung in Tab. D gegeben ist. Magneto-metrische Messungen¹⁾ des Hrn. E. Haupt hatten ergeben, daß auch diese Legierungen — allerdings nur in geringem Maße — magnetisierbar sind.²⁾ Man könnte daher vermuten.

1) E. Haupt, Marburger Gesellschaftsschrift I. c. p. 255 u. 256. 1903.

2) Vgl. p. 850 und Fußnote 3 auf p. 849.

daß möglicherweise bei diesen Bronzen die Umwandlung der magnetischen Modifikation unmittelbar nach dem Gußverhältnismäßig tief gelegen ist, vielleicht nur wenige Grade über Zimmertemperatur. Abkühlung auf tiefere Temperaturen und Wiedererwärmung auf Zimmertemperatur könnten dann — in Analogie zu den *Aluminiumlegierungen* — eine Erhöhung des Umwandlungspunktes und somit Verstärkung der Magnetisierbarkeit bei Zimmertemperatur zur Folge haben.

Andererseits wäre es auch denkbar, daß die erstmalige Umwandlungstemperatur ϑ_u dieser Bronzen mehr oder weniger weit unter Zimmertemperatur, ϑ_e dagegen oberhalb Zimmertemperatur gelegen ist [große Hysteresel) der kritischen Temperatur]. Durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen und Wiedererwärmung würde alsdann die Probe eine stärkere Magnetisierbarkeit annehmen.

Versuche, auch solche unter Wirkung eines starken magnetischen Wechselfeldes, welche ich in dieser Hinsicht bis zu einer Temperatur von -189° anstellte²⁾, gaben jedoch obigen Vermutungen keine Stütze: hierbei blieb die Magnetisierbarkeit der Bronzen vollkommen unverändert.

Tabelle D.

Guß Nr.	Ungefähres Atomverhältnis	Die einstündige Erhitzung bei 515° ergab dauernde	
		Dilatation der Länge in Proz.	Abnahme des spez. Gew. in Proz.
9	1 Sn : 2 Mn	0,33	0,98
13	1 Sn : 3 Mn	0	0
10	1 Sn : 4 Mn	0,64	1,93
11	1 Sn : 6 Mn	0,48	1,45
56	1 Sb : 2 Mn	0,15	0,44
55	1 Sb : 4 Mn		
61	1 Bi : 4 Mn	1,66	4,98

1) Vgl. meine Inaug.-Diss. I. c., p. 69, ferner das Verhalten des 25proz. Nickelstahles p. 89.

2) Vgl. p. 888.

Nunmehr erhitze ich sämtliche Probestücke noch eine Stunde lang bei einer Temperatur von 515° , um zu sehen, ob hierdurch vielleicht bedeutende Strukturumlagerungen stattfinden, die eine Verstärkung der Suszeptibilität zur Folge hätten. Nur bei Guß 56 traf diese Erwartung in ganz minimalem Maße zu, alle übrigen Bronzen ergaben neben *dauernder* Volumdilatation eine zum Teil sogar bedeutende Abnahme der Magnetisierbarkeit.

Die *dauernden* Änderungen der Längen bez. spezifischen Gewichte sind in Tab. D p. 898 zusammengestellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schluß Hrn. F. Richarz meinen herzlichsten Dank auszusprechen für so manche wertvolle Anregung, insbesondere diejenige zur Ausführung der dilatometrischen Messungen; zudem stellte mir Hr. F. Richarz stets in liebenswürdigster Weise alle Mittel des Institutes zur Förderung der Versuche zur Verfügung.

Marburg i. H., Physik. Inst. d. Univ., Juni 1906.

(Eingegangen 11. Juni 1906.)

**2. Niederschlagsmembranen in Gallerte
und die Konstitution der Gelatinegallerte;
von H. Bechhold und J. Ziegler.**

(Hierzu Taf. VI, Figg. 1–3.)

Seit den grundlegenden Versuchen von M. Traube¹⁾ sind einige hervorragende Arbeiten über Niederschlagsmembranen erschienen. Solche zusammenhängende Membranen wurden erhalten an der Grenzfläche zweier Salzlösungen, die einen Niederschlag miteinander bilden (Traube²⁾, Tammann³⁾), oder indem man die beiden Lösungen durch eine Scheidewand von porösem Ton, Pergament, oder am Licht gehärteter Chromgelatine schied, so daß sich die Niederschlagsmembran in der Scheidewand bildete (Pfeffer⁴⁾, Adie⁵⁾, Tammann⁶⁾, Walden⁷⁾). — N. Pringsheim⁸⁾ war der erste, welcher Niederschlagsmembranen in reiner Gelatine erzeugte und daran osmotische Erscheinungen studierte. Er kam dabei zu Resultaten, die überraschend richtig auf Grund von Erscheinungen gedeutet sind, welche wir heute als osmotischen Druck bezeichnen und welche sich eng an die Vorstellungen von van't Hoff anschließen. Die klare Deutung muß deshalb auffallen, weil Pringsheim, der bereits im Jahre 1894 starb, die Versuche hauptsächlich in den Jahren 1890 bis 1892 an-

1) M. Traube, Archiv f. Anatomie u. Physiologie p. 87. 1867.

2) L. c.

3) G. Tammann, Wied. Ann. **34**. p. 299. 1888 und Zeitschr. f. physik. Chem. **10**. p. 255 ff. 1892.

4) Pfeffer, Osmot. Untersuchungen. Leipzig 1888.

5) Adie, Journ. chem. Soc. p. 344. 1891.

6) G. Tammann, l. c. p. 261 ff.

7) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**. p. 699 ff. 1892.

8) N. Pringsheim, Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **28**. p. 1–38. 1895.

gestellt hatte, und das Manuskript in seinem Nachlaß gefunden, jedoch noch nicht durchgearbeitet und zu Ende geführt war. Die van't Hoff'schen Anschauungen waren noch anfangs der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts nur in einem kleinen Kreise von Chemikern begriffen und gewürdigt; es ist deshalb besonders bewundernswert, daß der damals schon 70jährige *Botaniker* bereits sich damit abzufinden suchte. Seine Ausdrucksweise ist allerdings für uns noch etwas umständlich und zaghaft. — Pringsheim ließ z. B. Silbernitrat und Chlorkalium in Gelatine gegeneinander diffundieren, beim Zusammentreffen bildet sich eine Niederschlagsmembran, und Pringsheim untersuchte nun, *nach welcher Richtung die Membran bei verschiedenen Versuchsbedingungen wächst*. Das Resultat drückt er so aus:

„Der molekularmehrwertige Diffusionsstrom geht durch den Niederschlag zu dem molekularminderwertigen über.“

Wir wollen das auf Grund der Pringsheimschen, sowie unserer eigenen Versuche so formulieren: *Beim Zusammentreffen zweier Lösungen, welche eine Niederschlagsmembran bilden, wächst diese Membran in der Richtung des höheren osmotischen Druckes, also in die Lösung mit geringerem osmotischen Druck hinein.*

Solche *Niederschlagsmembranen in reiner* (ungehärteter) *Gelatine* interessierten uns, weil sie am ehesten Vergleiche mit tierischen und pflanzlichen Membranen gestatten, die ja auch meist in ein anderes kolloidales Medium gebettet sind und weil wir daraus Vorstellungen über die Rolle der ungehärteten Gelatine zu gewinnen hofften. — Wir haben daher einige Fragen geprüft, auf welche die Pringsheimschen Versuche keine Antwort gaben.

Versuchsanordnung.

Unsere Versuchsanordnung war wesentlich einfacher als die von Pringsheim, sie läßt sich aus diesem Grunde sehr gut zu Reihenversuchen verwenden und sei auch besonders wegen der hübschen Effekte zur *Demonstration* z. B. über osmotischen Druck empfohlen.

Unsere sämtlichen Versuche wurden mit 10 Proz. gut dialysierter Gelatinelösung in Reagensgläsern vorgenommen. Mittels einer Pipette füllten wir ein Reagensglas 3 cm hoch z. B. mit Gelatine, die einen Gehalt von $\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ hatte und ließen erstarren, darauf füllten wir eine 3 cm hohe Zwischenschicht aus reiner Gelatine, ließen wieder erstarren; ohenauf kam dann eine 3 cm hohe Gelatineschicht mit einem Gehalt von z. B. $\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{2}$. Das Silbernitrat und das Chlornatrium diffundieren nun in die salzfreie Gelatinezwischen- schicht und bilden beim Zusammentreffen eine Niederschlagsmembran von Chlorsilber.

Die Reagensgläser wurden bei möglichst gleichmäßiger Temperatur im Dunkeln für Tage und Wochen gehalten und nur zur Feststellung des Resultates ans Licht gebracht.

Wir haben die Versuche gemacht mit

AgNO_3	und	NaCl
AgNO_3	„	BaCl_2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	„	NaCl
MgSO_4	„	BaCl_2

und können daran die Beobachtungen Pringsheims, welche teilweise mit anderen Salzen angestellt wurden, durchaus bestätigen.

Das Wachsen der Chlorsilberschichten läßt sich sehr genau auf folgende Weise beobachten. Nach der ersten Bildung einer Chlorsilberschicht bringt man das Glas ans Licht, bis die ursprünglich weiße Schicht geschwärzt ist; darauf setzt man das Glas wieder ins Dunkle. Die eventuell weiter wachsende Schicht ist weiß und setzt sich an der vorher gebildeten dunkeln Chlorsilberschicht scharf ab. Bringt man das Glas ans Licht, so kann man die neue Schicht schwärzen und die frühere Schicht wird noch dunkler. Auf diese Weise kann man Schicht für Schicht aufs schärfste markieren.

Wählt man äquimolekulare Lösungen von AgNO_3 und NaCl , so treffen sich die beiden Salze derart, daß eine Membran entsteht, die nur den Bruchteil eines Millimeters dick ist, die unter Umständen so dünn sein kann, daß man sie kaum sieht, und die nach keiner Seite weiterwächst. Bei anderen

Salzen trifft man es selten so glücklich, da die verschiedenen Dissoziationsverhältnisse und die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit in der Zwischengelatine schwer eine genaue Ausbalancierung des osmotischen Druckes auf beiden Seiten erlauben, doch kann man es auch hier zuwege bringen, daß das Wachsen der Membran bei einem Millimeter oder einem Bruchteil stehen bleibt; so hatte z. B. beim Gegeneinanderdiffundieren von $\text{MgSO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ gegen $\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{2}$ die entstandene Niederschlagsmembran eine Dicke von 0,5 mm erreicht und wuchs dann nicht weiter.

Pringsheim meint nun, daß das begrenzte Wachstum so entstandener sehr dünner Membranen durch ihre große Dichte bedingt sei infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der zu ihrer Entstehung erforderlichen „äquiproportionalen“ Lösungen (Lösungen von gleichem osmotischen Druck würde man heute sagen). „Offenbar hängt daher das begrenzte Wachstum der Niederschläge und ihre Impermeabilität mit ihrer dichten Beschaffenheit zusammen,“ sagt Pringsheim. — Das ist ein Irrtum. *Diese soeben beschriebenen Niederschlagsmembranen sind für die betrachteten Salze nicht impermeabel. Erhöht man den osmotischen Druck auf der oberen Seite durch Zufügen einer konzentrierten Lösung des gleichen Salzes, so wächst die Membran nach unten weiter.*

Die nunmehr sichere Tatsache, daß eine solche für beide Salze permeable Membran bei beiderseits gleichem osmotischem Druck genügt, um jede Diffusion nach irgend einer Richtung zu verhindern, ist von hohem Interesse, denn *a priori sollte man annehmen, daß eine solche Membran durch Diffusion nach beiden Seiten wächst*; wir haben indessen wochenlang solche dünnste Membranen beobachtet, ohne nur das geringste Wachstum konstatieren zu können.

Wir ließen auch Chlornatrium und Bleinitrat, sowie Silbernitrat und Natriumacetat zusammendiffundieren, die in den angewandten Konzentrationen in wässriger Lösung einen Niederschlag geben, in Gelatine hingegen nicht, oder nur geringe Kristallausscheidungen. Wir wollten damit sehen, ob eventuell unsichtbare Membranen bei vielleicht kolloidaler Ausscheidungsform der Niederschläge eine Hinderung bilden könnten.

Die Methode, nach welcher wir diese Diffusionen prüften, wollen wir als

Tupfmethode

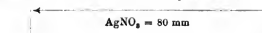
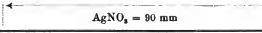
bezeichnen.

Man kleidet ein Reagensrohr in seinem Inneren so mit einer Hülse aus Pergamentpapier aus, daß das Papier unten verschlossen ist, seitlich sich eng an die Glaswand anschmiegt, und oben etwa 1 cm über den Glasrand hervorragt. Diese Papierhülse füllen wir, wie bei der früheren Versuchsanordnung, mit den drei verschiedenen Gelatinelösungen an und lassen rasch erstarren. Nach Beendigung des Versuches, also nach 4 bez. 8 Tagen ziehen wir die Papierhülse mit dem Gelatineinhalt aus dem Reagensglase heraus, wickeln auf einer Glasplatte die Papierhülse auf und gewinnen so eine zusammenhängende Gelatinesäule, die wir in etwa 1 mm dicke Scheibchen zerlegen. Jedes Scheibchen wird mit einem Tropfen einer Flüssigkeit betupft, die als Reagens für das zu prüfende (diffundierte) Salz dient — beispielsweise NaCl-Lösung für AgNO_3 — und so wird fortschreitend durch die chemische Reaktion festgestellt, wie weit das betreffende Salz in die Gelatine hineindiffundiert ist. Es wurden stets zwei Parallelversuche angestellt.

Tabelle I.

	5 cm unten	2 cm Mitte	5 cm oben	Diffusion nach
1.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gelatine	10proz. Gelatine	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelatine	
a)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 58 \text{ mm}$			4 Tagen
	$\text{NaCl} = 55 \text{ mm}$			
b)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 65 \text{ mm}$			8 Tagen
	$\text{NaCl} = 60 \text{ mm}$			
	Prüfung auf NaCl mit AgNO_3 " " $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit H_2SO_4			

Tabelle I (Fortsetzung).

	5 cm unten	2 cm Mitte	5 cm oben	Diffusion nach
1.	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2, \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gelatine	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3, \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gelatine	
a)	 $\text{AgNO}_3 = 80 \text{ mm}$			4 Tagen
b)	 $\text{AgNO}_3 = 90 \text{ mm}$			8 Tagen
	Prüfung auf AgNO_3 mit NaCl Wegen kristallinischer Ausscheidungen in der Gelatine wurde der gleiche Versuch wiederholt, jedoch mit $\text{NaCH}_3\text{CO}_2, \frac{\text{mol}}{2}$ $\text{AgNO}_3, \frac{\text{mol}}{2}$ Das Resultat war analog dem vorigen			

Aus Tab. I ergibt sich, daß NaCl und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sowie $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ und AgNO_3 unbehindert ineinander diffundiert waren, obgleich sich in wässriger Lösung eine Niederschlagsmembran gebildet haben würde. Somit tritt nur *bei Gegenwart einer sichtbaren, dichten, an Ort und Stelle entstandenen Membran eine Diffusionsbehinderung ein*.

Die Membranen, mit denen experimentiert worden war, waren stets durch Wechselwirkung der Salzlösungen entstanden, deren Ionen dann bei höherem osmotischem Druck durchdiffundierten, bei gleichem osmotischem Druck aber zurückgehalten wurden; durch eine AgCl -Membran diffundierte z. B. bei höherem Druck Cl bez. Ag , durch eine BaSO_4 -Membran Ba bez. SO_4 . Um zu sehen, wie sich eine Chlorsilber- und eine Baryumsulfatmembran in Gelatine anderen Salzen gegenüber verhält, stellten wir uns eine Chlorsilber- und eine Baryumsulfatemulsion in 10proz. Gelatine her durch Wechselwirkung äquivalenter NaCl und AgNO_3 bez. BaCl_2 und Na_2SO_4 -Lösungen und benutzten sie teils undialysiert, teils dialysiert. Wir lagerten sie geschmolzen an der Stelle unserer Röhrchen ein,

an welcher sonst die Niederschlagsmembranen entstanden war und ließen verschiedene Salze teils von gleichem, teils von verschiedenem osmotischem Druck gegeneinander diffundieren.

Tabelle II.

In die Mitte der reinen 10proz. Gelatineschicht ist eine *künstliche, undialysierte*, 2 mm dicke Membran aus AgCl bez. BaSO₄ in 10proz. Gelatine eingelagert.

	41 mm unten	18 mm Mitte Darin eine 2 mm dicke, künstl. Membran AgCl	41 mm oben	= 10 cm Länge. Diffund. nach
1.	NaCl $\frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	CuSO ₄ $\frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
		←	CuSO ₄ = 59 mm	
a)	NaCl = 52 mm			4 Tagen
		←	CuSO ₄ = 70 mm	
b)	NaCl = 60 mm			8 Tagen
	Prüfung auf NaCl mit AgNO ₃ " " CuSO ₄ " NH ₄			
2.	NaCl $\frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	BaCl ₂ $\frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
		←	BaCl ₂ = 70 mm	
a)				4 Tagen
		←	BaCl ₂ = 83 mm	
b)	Prüfung auf BaCl ₂ mit H ₂ SO ₄ .			8 Tagen

Tabelle II (Fortsetzung).

	41 mm unten	18 mm Mitte	41 mm oben	Diffund. nach
3.	$\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelat.	10proz. Gelatine	$\text{CuCl}_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gelat.	
	$\text{CuCl}_2 = 70 \text{ mm}$			
a)	$\text{BaCl}_2 = 72 \text{ mm}$			4 Tagen
	$\text{CuCl}_2 = 75 \text{ mm}$			
b)	$\text{BaCl}_2 = 75 \text{ mm}$			8 Tagen
	Prüfung auf CuCl_2 mit NH_3 " " BaCl_2 " H_2SO_4			
4.	$\text{NaNO}_3 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
	$\text{AgNO}_3 = 80 \text{ mm}$			
a)	$\text{AgNO}_3 = 82 \text{ mm}$			4 Tagen
	$\text{AgNO}_3 = 82 \text{ mm}$			
b)	Prüfung auf AgNO_3 mit NaCl .			8 Tagen
5.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 55 \text{ mm}$			
a)	$\text{NaCl} = 56 \text{ mm}$			4 Tagen
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 70 \text{ mm}$			
b)	$\text{NaCl} = 61 \text{ mm}$			8 Tagen
	Prüfung auf NaCl mit AgNO_3 " " $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit H_2SO_4 .			

Tabelle II (Fortsetzung).



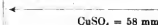
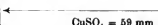
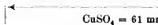



	41 mm unten	18 mm Mitte	41 mm oben	Diffund. nach
6.	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
	Prüfung auf AgNO_3 mit NaCl .			
7.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
	Prüfung auf CuSO_4 mit NH_3 .			
8.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	Darin eine 2 mm dicke künstl. BaSO_4 -Membran 10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
9.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen

Tabelle II (Fortsetzung).

	41 cm unten	18 mm Mitte	41 mm unten	Diffund. nach
10.	$\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuCl}_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
			$\text{CuCl}_2 = 65 \text{ mm}$	
a)	$\text{BaCl}_2 = 55 \text{ mm}$			4 Tagen
			$\text{CuCl}_2 = 69 \text{ mm}$	
b)	$\text{BaCl}_2 = 59 \text{ mm}$			8 Tagen
11.	$\text{NaNO}_3 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
			$\text{AgNO}_3 = 58 \text{ mm}$	
a)			$\text{AgNO}_3 = 75 \text{ mm}$	4 Tagen
b)				8 Tagen
12.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
			$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 49 \text{ mm}$	
a)	$\text{NaCl} = 75 \text{ mm}$			4 Tagen
			$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 55 \text{ mm}$	
b)	$\text{NaCl} = 80 \text{ mm}$			8 Tagen
13.	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
			$\text{AgNO}_3 = 51 \text{ mm}$	
a)				4 Tagen
b)			$\text{AgNO}_3 = 66 \text{ mm}$	8 Tagen

Tabelle II (Fortsetzung).


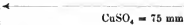
	41 mm unten	18 mm Mitte	41 mm unten	Diffund. nach
14.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen

Tabelle III.

Die Mitte der reinen 10proz. Gelatineschicht ist mit einer *künstlichen, dialysierten*, 2 mm dicken Membran aus BaSO_4 bez. AgCl versehen.

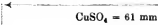
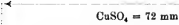

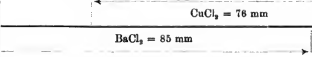
	41 mm unten	18 mm Mitte Darin eine 2 mm dicke, künstl. BaSO_4 -Membran (dialysiert)	41 mm unten	= 10 cm Länge. Diffund. nach
1.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
2.	$\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuCl}_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen

Tabelle III (Fortsetzung).

	41 mm unten	18 mm Mitte	41 mm oben	Diffund. nach
3.	$\text{NaNO}_3 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
4.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
5.	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
6.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen

Tabelle III (Fortsetzung).

	41 mm unten	18 mm Mitte 2 mm dicke künstliche AgCl-Membran (dialysiert)	41 mm oben	Diffund. nach
7.	$\text{NaCl } \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)	$\text{CuSO}_4 = 68 \text{ mm}$			4 Tagen
b)	$\text{CuSO}_4 = 77 \text{ mm}$			8 Tagen
8.	$\text{NaCl } \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)	$\text{BaCl}_2 = 75 \text{ mm}$			4 Tagen
b)	$\text{BaCl}_2 = 88 \text{ mm}$			8 Tagen
9.	$\text{BaCl}_2 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuCl}_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)	$\text{CuCl}_2 = 63 \text{ mm}$			4 Tagen
b)	$\text{CuCl}_2 = 71 \text{ mm}$			8 Tagen
10.	$\text{NaNO}_3 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
a)	$\text{AgNO}_3 = 75 \text{ mm}$			4 Tagen
b)	$\text{AgNO}_3 = 88 \text{ mm}$			8 Tagen

Tabelle III (Fortsetzung).

	41 mm unten	18 mm Mitte	41 mm oben	Diffund. nach
11.	$\text{NaCl} \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
12.	$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \frac{\text{mol}}{1}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{AgNO}_3 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)				8 Tagen
13.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gel.	10proz. Gelatine	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gel.	
a)				4 Tagen
b)	Der untere Abschnitt hat sich verflüssigt			8 Tagen

Aus Tab. II und III ergibt sich, daß *sämtliche Salze auch bei geringerem osmotischem Druck diese „künstlichen“ Membranen passieren*. Offenbar ist die Struktur des Niederschlages und seine Lagerung in der Gelatine durch das Schmelzen der Gelatine vollkommen verändert. *Die Wege, welche eine Salzlösung bei ihrer Diffusion durch die Gallerte benutzt, werden eben durch eine Niederschlagsmembran mehr oder minder verstopft und diese Wände werden beim Umschmelzen zerstört.*

Diese Beobachtung leitete uns zu einer anderen Frage: *Welche Bestandteile unserer Niederschlagsmembranen in Gelatine lassen die Salze passieren? Ist es allein die Gallerte, die den Austausch zwischen den beiden Lösungen vermittelt, oder ist die Niederschlagsmembran ebenfalls daran beteiligt?*

Schon die Tatsache, daß eine sehr dünne Chlorsilber- oder Baryumsulfatmembran bei gleichem osmotischem Druck auf beiden Seiten genügte, um eine Diffusion der beiden verschiedenen Elektrolyte zu verhindern, beim Umschmelzen aber durchlässig wurde, deutete darauf hin, daß der Niederschlag impermeabel sei. Um auch für die Beteiligung der Gallerte eine Grundlage zu gewinnen, gingen wir von folgender Überlegung aus.

Wenn wir eine Ferrocyan- oder Ferrocyanzinkmembran, die bei den von Tammann, Traube und Walden gewählten Versuchsbedingungen für Ferrocyan- oder Ferrocyanzink undurchlässig war, in der Gelatine entstehen ließen und der oberen dazu erforderlichen Lösung z. B. dem Ferrocyan- oder Ferrocyanzink einen höheren osmotischen Druck gaben als der anderen, so konnten folgende Fälle eintreten:

1. *die Membran wächst nach unten*, dann wäre die Gelatine für den Salzdurchtritt verantwortlich oder

2. *die Membran wächst nicht*, dann mußte die Struktur der Niederschläge von AgCl bez. BaSO_4 in der Gelatine derart sein, daß sie Salze durchließen und die Gelatine als solche mußte undurchlässig für Salze sein.

Um gleich das Resultat unserer Versuche vorweg zu nehmen sei mitgeteilt, daß die Ferrocyan- oder Ferrocyanzink-

zinkmembranen undurchlässig waren, daß sie *nicht* wuchsen.¹⁾ Unsere Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Wie bei den eingangs beschriebenen Versuchen wurden wieder drei Abschnitte von je 3 cm Höhe im Reagenzglase gewählt. Der unterste Abschnitt enthielt die Kupfer- bez. Zinksulfatlösung in 10proz. Gelatine, der mittlere Abschnitt bestand aus reiner 10proz. Gelatinelösung, der obere war mit Ferrocyankalium in 10proz. Gelatinelösung derart beschickt, daß der osmotische Druck des letzteren den der Kupfer- bez. Zinksulfatlösungen überwog. Die Reagenzgläser wurden bei gleichmäßiger, kühler Temperatur gehalten, und je eine Probe nach vier Tagen, die andere (Parallel-)Probe nach acht Tagen untersucht.









Tabelle IV.

Semipermeable Membranen aus Ferrocyankupfer und Ferrocyanzink.

	3 cm unten	3 cm Mitte	3 cm oben	
1.	$\text{CuSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gelatine	10proz. Gelatine	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelatine	
a)		← Membran mit nach unten gerichteter Wölbung		4 Tage
b)		← Membran mit stark nach unten gerichteter Wölbung		8 Tage

1) N. Pringsheim hat ebenfalls einen Versuch mit Ferrocyankupfer- und Ferrocyanzinkmembran angestellt; bei ersterer erhielt er je nach dem osmotischen Druck Wachstum in beiden Richtungen, bei letzterer passierte nur das Ferrocyankalium. Pringsheim verwandte *fünfprozentige* Gelatine, die sich natürlich zur Lösung einer Frage wie sie von uns gestellt wurde, nicht eignet, weil diese Gallerte bei Zimmertemperatur schon zu nahe dem Schmelzpunkt liegt und der Diffusion nur noch äußerst geringen Widerstand entgegengesetzt.

Tabelle IV (Fortsetzung).

	3 cm unten	3 cm Mitte	3 cm oben	
2.	$\text{ZnSO}_4 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gelatine	10proz. Gelatine	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelatine	
a)		 ← Membran		4 T.  = Membran gesprengt
b)		 ← Membran		8 T.  = zerfetzte Membran- teile
3.	$\text{ZnSO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelatine	10proz. Gelatine	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelatine	
a)		 ← etwas stärkere Membran, die nach einigen Tagen zerreißt		4 Tage
b)		 ← stärkere, mehrfach ge- sprengte Membran		8 Tage
4.	$\text{ZnSO}_4 \frac{\text{mol}}{2}$ in 10proz. Gelatine	10proz. Gelatine	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \frac{\text{mol}}{4}$ in 10proz. Gelatine	
a)		 ← 1 mm starke Membran		4 Tage
b)		 ← 1 mm starke Membran, die mehrfach gesprengt wird		8 Tage

Es ergibt sich aus Tab. IV, daß die Ferrocyan kupfer- bez. Ferrocyanzinkmembran in Gelatine undurchlässig für Kupfersulfat bez. Zinksulfat, sowie Ferrocyan kalium ist und

daß bei genügendem osmotischem Druck die Ferrocyanzinkmembran eher platzte, als daß sie Ferrocyankalium durchgelassen hätte.

Rufen wir uns noch einmal die hier mitgeteilten Beobachtungen und einige frühere Resultate ins Gedächtnis und ziehen wir daraus die Schlüsse, welche sich für die Konstitution der Gelatinegallerte und damit wahrscheinlich jeder reversiblen Gallerte ergeben. Die Diffusion von Elektrolyten erleidet in Gallerten einen *Widerstand*, der *Widerstand* ist um so *größer*, je *mehr Gelatine* (bez. Agar) die Gallerte enthält¹⁾, d. h. die Diffusion ist größer in gelatinearmem Wasser als in gelatinereichem, *Niederschlagsmembranen* in Gelatine können je nach ihrer Beschaffenheit die *Diffusion von Elektrolyten* teilweise oder vollkommen *hindern*. Da nun, wie wir uns überzeugten, die Gelatine durch die Niederschlagsmembranen nicht verdrängt ist, sondern *zwischen den Teilchen des Niederschlages Gelatine* hinzieht, so müssen diese *Gelatine*teilchen für *Elektrolyte* teilweise oder ganz *undurchlässig* sein. Daraus ergibt sich die Vorstellung, daß zwischen diesen undurchlässigen Gelatine-*teilchen* vor Bildung des Niederschlages *gelatinearme wässrige Lösung* gewesen sein muß, in der die *Diffusion* stattgefunden hat, daß aber diese *Diffusionswege* durch die *Niederschlagsbildung* *verstopft* wurden. Diese Vorstellung wird bestätigt durch die Tatsache, daß bei Einlagerung einer künstlichen Niederschlagsmembran, bei welcher durch Umschmelzen die Niederschlagsteilchen verlagert sind, eine *Diffusion* stattfindet auch von der *Seite des niederen osmotischen Druckes* her. Durch die Verlagerung sind die ursprünglich geschlossenen Diffusionswege wieder geöffnet.

Diese Resultate lassen sich am besten mit der Quincke-Bütschlichen Vorstellung von der Konstitution der Gelatinegallerte in Einklang bringen: Danach besteht eine solche Gallerte aus einem Netzwerk wasserarmer Gelatine umgeben von einer wasserreichen gelatinearmen Lösung. Diese Vorstellung gewinnt nun eine Erweiterung, indem sich zeigt, daß die Elektrolyte in der wasserreichen Lösung gelöst sind und

1) Vgl. H. Beckhold u. J. Ziegler, „Die Beeinflussbarkeit der Diffusion in Gallerten“ Zeitschr. f. physik. Chemie 1906.

auf deren Bahnen diffundieren, in der wasserarmen Gelatine hingegen unlöslich sind; so begreifen wir, daß die Niederschlagsmembranen, welche in der wässerigen Lösung entstehen, die Diffusionswege mehr oder minder vollkommen schließen können. Aus diesen Versuchen ergibt sich mit größter Wahrscheinlichkeit, daß die Diffusion von Elektrolyten in Gelatine *nicht* durch Vermittelung (Lösung) *in einer kontinuierlich zusammenhängenden Gallerte* erfolgt, sondern die von Wasser erfüllten Poren zwischen den wasserarmen Gelatinewänden benutzt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Eine dünne Niederschlagsmembran z. B. von Chlorsilber oder Baryumsulfat in Gelatine ist durchlässig für die Salzlösungen, aus denen sie entstanden, wenn auf einer Seite der Membran ein höherer osmotischer Druck herrscht, als auf der anderen; sie wächst alsdann in der Richtung des höheren osmotischen Druckes in die Lösung von niederem Druck hinein. Herrscht auf beiden Seiten *gleicher osmotischer Druck*, so genügt eine solche *sichtbare permeable* Membran in Gelatine, um *jede Diffusion der beiderseitigen Salzlösungen zu verhindern*.

2. Eine *umgeschmolzene* Chlorsilber- oder Baryumsulfatmembran in Gelatine hindert die Diffusion der beiderseitigen Salzlösungen nicht. Auch die *Salzlösung mit niederem osmotischem Druck diffundiert durch die Membran in die Lösung mit höherem osmotischem Druck hinein*.

3. Eine in Gelatine entstandene Niederschlagsmembran aus Ferrocyan kupfer oder Ferrocyanzink ist *undurchlässig* für Ferrocyan kalium.

4. Die hier mitgeteilten Beobachtungen lassen sich am besten deuten, wenn man sich eine Gelatinegallerte als ein Netzwerk wasserarmer Gelatine vorstellt, umspült von einer wasserreichen, gelatinearmen Lösung. — *Die Elektrolyte benutzen nur die wasserreiche Lösung als Diffusionswege; werden diese Wege durch Niederschläge verstopft, so wird die Diffusion behindert oder aufgehoben*. Das wasserarme Gelatinenetzwerk vermag die Diffusion von Elektrolyten nicht zu vermitteln.

(Eingegangen 17. April 1906.)

3. *Elastische Nachwirkung im kristallinen Quarz; von A. Joffé.*

(Auszug aus der Münchener Dissertation.)

Die zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die seit der Entdeckung der elastischen Nachwirkung¹⁾ über diesen Gegenstand veröffentlicht wurden, beschäftigen sich fast ausschließlich mit dem Verlauf der Nachwirkung nach einer gegebenen Deformation. Die Gesetzmäßigkeiten, die sich dabei ergeben haben, lassen sich durch die von L. Boltzmann²⁾ aufgestellten allgemeinen Formeln ausdrücken. Diese Betrachtungsweise führte aber zu keiner befriedigenden physikalischen Erklärung des Wesens dieser Erscheinung. Maxwell³⁾ hat zuerst einen Grund für das Auftreten der Nachwirkung bei verschiedenen Substanzen angegeben, indem er sie auf die *Inhomogenität* zurückführte. Seine kurz gefaßte Erklärung wurde von J. G. Butcher⁴⁾, J. J. Thomson⁵⁾ und E. Wiechert⁶⁾ mathematisch formuliert und von C. Barus⁷⁾ experimentell begründet und weiter ausgebildet. Eine andere auf der Inhomogenität beruhende Erklärung der elastischen Nachwirkung ist neuerdings von Ch. Guillaume⁸⁾ aufgestellt worden. Sie weicht von der Max-

1) W. Weber, Pogg. Ann. **34.** p. 247—257. 1835; **54.** p. 1 bis 18. 1841.

2) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **7.** p. 624—655. 1876.

3) James Clark Maxwell, The Scientific papers. Vol. II. p. 616 bis 624. Cambridge 1890.

4) J. G. Butcher, Proc. Lond. Math. Soc. VIII. 1878; Beibl. **2.** p. 625—632. 1878.

5) J. J. Thomson, Anwendung der Dynamik auf Physik und Chemie. p. 154—168. Leipzig 1890.

6) E. Wiechert, Wied. Ann. **50.** p. 335—348 n. 546—570. 1893.

7) C. Barus, Phil. Mag. (5) **26.** p. 183—217. 1888.

8) Ch.-Ed. Guillaume, Les déformations passagères des solides. Rapports présentés au Congrès International de Physique. T. I. p. 432 bis 448. Paris 1900.

wellschen insofern ab, als an die Stelle der Zähigkeit der zerrissenen Molekülkomplexe ihre chemische Umwandlung tritt.

Vergleichen wir den *Betrag* der elastischen Nachwirkung bei verschiedenen Substanzen, so ist in vielen Fällen in der Tat eine Beziehung zu der Inhomogenität nicht zu verkennen. In organischen Körpern und Geweben (Kautschuk, Kokon) ist die Nachwirkung von der Größenordnung der primären Deformation; bei gewöhnlichen Gläsern, Legierungen und reinen Metallen erreicht sie noch einige Prozente; noch viel kleiner ist sie in einfacher zusammengesetzten Glassorten¹⁾ und besonders in Fäden aus amorphem Quarz.²⁾

Es entsteht die Frage, ob die Inhomogenität nicht die einzige Ursache der elastischen Nachwirkung ist, ob auch vollkommen homogene Körper eine elastische Nachwirkung besitzen. Auch die chemisch reinsten Körper und elektrolytisch ausgeschiedenen Metalle sind aber im physikalischen Sinne keine homogenen Körper, sondern nur Kristallaggregate oder „unterkühlte Flüssigkeiten“ mit einer ungeordneten Molekularstruktur.

Kristalle sind die einzigen festen Körper, die den Homogenitätsforderungen in gewissem Maße genügen. Die weitgehende, schon von R. Kohlrausch³⁾ hervorgehobene Analogie zwischen der elastischen Nachwirkung und dem elektrischen Rückstand der Isolatoren läßt erwarten, daß so wie der Rückstand auch die Nachwirkung in Kristallen sehr klein ist. Außerdem sind Kristalle auch die einzigen Körper, über deren Molekularstruktur bestimmte Aussagen gemacht werden können. Aus der elastischen Nachwirkung in verschiedenen kristallographischen Richtungen könnten Schlüsse gezogen werden über den Zusammenhang mit den Elastizitätskonstanten in diesen Richtungen und daraus könnte man über die Frage Aufschluß gewinnen, ob die „elastische“ Nachwirkung eine elastische Erscheinung ist.

Eine Untersuchung der elastischen Nachwirkung in Kristallen habe ich auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Prof.

1) G. Weidmann, Wied. Ann. 29. p. 214—249. 1886.

2) R. Threlfall, Phil. Mag. (5) 30. p. 99—116. 1890; Everh. Bouwman, Inaug.-Diss. Groningen. 1899; G. J. Barnett, Phys. Rev. 6. 1898.

3) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 91. p. 191—197. 1854.

W. C. Röntgen unternommen, dem ich für seine Anregung, seine fördernden Ratschläge und Unterstützung bei Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichen Dank ausspreche.

J. H. Pointing und J. J. Thomson¹⁾ sprechen die bestimmte Ansicht aus, daß die Nachwirkung in Kristallen, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr klein ist. Doch ist mir keine systematische Untersuchung über diesen Gegenstand bekannt geworden. Aus den zahlreichen experimentellen Arbeiten von W. Voigt über die Elastizitätsverhältnisse der Kristalle folgt, daß die Nachwirkung nicht groß sein kann. Seine Versuchsanordnung, die den Einfluß der Nachwirkung in verschiedenen Teilen des Apparates auf die Deformation zuläßt, erlaubt keine näheren Schlüsse über die Größe der eventuell auftretenden elastischen Nachwirkung der Kristalle selbst. Eine bestimmte, wenn auch kleine Nachwirkung wurde im Steinsalz²⁾ konstatiert. Auch dieses Ergebnis konnte durch die Art der Befestigung bedingt sein. Außerdem wurde diese Nachwirkung nur als Begleiterscheinung der plastischen Deformation festgestellt.

Eine überaus große elastische Nachwirkung (bis zu 100 Proz. der Deformation) hat K. R. Koch³⁾ am Eis gefunden. Auch hier tritt die Nachwirkung neben einer dauernden inhomogenen Deformation auf. Untersuchungen über dauernde Deformation des Eises haben aber seitdem gezeigt⁴⁾, daß diese Kristalle bei der Biegung ihre einheitliche Struktur verlieren und durch Gleiten in eine Anzahl parallel zu sich selbst verschobener Schichten zerfallen.

In beiden Fällen haben wir mit Kristallen zu tun, die durch inhomogene plastische Deformation ihre Homogenität

1) J. H. Pointing and J. J. Thomson, *A Text-book of Physics. Properties of Matter.* p. 57. London 1903.

2) W. Voigt, *Untersuchung der Elastizitätsverhältnisse des Steinsalzes.* Diss. Königsberg i/Pr. 1874. VI. Abschn. *Pogg. Ann. Erg.-Bd. 7.* p. 1—53 u. 177—215. 1876.

3) K. R. Koch, *Wied. Ann.* 25. p. 438—450. 1885.

4) A. v. Obermayer, *Sitz.-Ber. der k. Akad. der Wissensch.* zu Wien. 113. IV. Heft. p. 511—566. 1904; James C. McConnell, *Naturw. Rundsch.* VI. p. 49. 1891; O. Mügge, *Naturw. Rundsch.* XI. p. 370. 1896.

verloren haben, und mit einer Nachwirkung, die nicht mehr elastisch ist.

Als Versuchsobjekt für die vorliegende Untersuchung wurde Quarz gewählt. Er ist fast vollkommen spröde, seine Elastizitäts- und Festigkeitsgrenze fallen zusammen, deshalb ist jede Deformation elastisch. Seine große Festigkeit und Härte erhöhen die erreichbare Genauigkeit. Außerdem ist er in nötiger Reinheit und Größe zu erhalten und bekommt nicht leicht Sprünge. Seine Eigenschaften sind in jeder anderen Richtung eingehend untersucht worden, so daß Quarz gewissermaßen ein Normalkörper geworden ist.

Methodo.

Die elastische Nachwirkung im Quarz wurde auf zwei verschiedenen Wegen untersucht: 1. auf einem indirekten, durch Messung der durch Nachwirkung erzeugten Piezoelektrizität, und 2. durch direkte Beobachtung der Deformationsnachwirkung nach einer Biegung.

1. Die erste Methode besitzt den großen Vorzug, daß die Nachwirkung nach einer homogenen Deformation (Zug oder Druck) gemessen werden kann. Wegen der dabei aufgetretenen Fehlerquellen führte sie aber zu keinem befriedigenden Resultate. Die Untersuchung wurde mit dem von J. und P. Curie ¹⁾ konstruierten „Quartz piézo-electrique“ ausgeführt. Den Hauptbestandteil des Apparates bildet eine ca. 100 mm lange, 20 mm breite und 0,7 mm dicke Quarzlamelle; ihre kristallographische Hauptachse fällt in die Breitenrichtung, eine der Nebenachsen (elektrische Achse) in die Dickenrichtung, während die Längsrichtung eine „Achse fehlender Piezoelektrizität“ ist. Die breiten Flächen sind mit Stanniolbelegungen versehen, aus welchen nahe den Enden ca. 0,5 mm breite Steifen ausgeschnitten sind, die den mittleren 84 mm langen Teil von den in metallische Fassungen eingekitteten Enden isolieren. Durch eine der Fassungen wird die Platte an ein Gestell angehängt, die andere trägt eine Schale mit Gewicht, die mittels

1) J. Curie, *Ann. de chim. et phys.* 17. p. 392—398, 1889; J. et P. Curie, *Compt. rend.* 91. p. 294 u. 383. 1880.; *Journ. de phys.* II. Serie 1. p. 245—251. 1882.

eines Hebels arretiert wird. Die beiden isolierten Stanniolbelegungen sind durch schwach anliegende Messingfedern mit zwei Kontakten verbunden. Bei der gewöhnlichen Gebrauchsweise des Apparates sind die beiden Fassungen, sowie eine der Federn zu Erde abgeleitet, während die andere zu einem Elektrometer führt. Wird die Quarzplatte durch ein angehängtes Gewicht gedehnt, so entsteht an der Belegung eine dem Gewichte proportionale Elektrizitätsmenge, die durch das am Elektrometer abgelesene Potential und die Kapazität des Systems gemessen wird. Für den vorliegenden Zweck wurde der Apparat in der Weise abgeändert, daß während der Belastung und Entlastung der Platte auch die zweite Feder mit der Erde verbunden war, gleich darauf aber ($\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Sek.) die Verbindung aufgehoben und an die Feder ein empfindliches Elektrometer angeschaltet wurde.

Da die unmittelbar durch Deformation erzeugte Piezoelektrizität im Moment der Entstehung von den Belegungen entfernt war, mußte man die nachträglich am Elektrometer erscheinende Ladung einer Deformationsnachwirkung zuschreiben. Entsteht auf der Belegung keine Elektrizität mehr, so kann man auf das Fehlen einer Nachwirkung nur unter der Voraussetzung schließen, daß die Piezoelektrizität eine Folge der Deformation und nicht Spannung ist, da die letztere konstant gehalten wird. Der Versuch ergab eine kontinuierliche Ladung der isolierten Belegung nach jeder Deformation; diese Ladung kann aber auch einer anderen Ursache zugeschrieben werden: Die während einer Deformation entstehende Elektrizität wird zwar von den Belegungen entfernt, bleibt aber auf den isolierenden Spalten bestehen und breitet sich dann langsam auf die Belegungen aus. Der Größenordnung nach stimmte diese Ladung mit der beobachteten überein. Um die Elektrizität auch von den Spalten zu entfernen, wurden sie kurz nach einer Deformation Radiumstrahlen ausgesetzt. Daraufhin verschwand die kontinuierliche Ladung des Elektrometers fast vollständig; doch könnte auch die durch Zutritt der feuchten Zimmerluft herabgesetzte Isolationsfähigkeit der Spalten dazu beigetragen haben: für die Bestrahlung wurde das die Platte umgebende Gehäuse mit getrockneter Luft geöffnet.

Das Ergebnis dieser Vorversuche war, daß die Nach-

wirkungselektrizität mit großer Wahrscheinlichkeit kleiner als 0,001 der Deformationselektrizität ist. Unter der gemachten Voraussetzung heißt dies, daß die Nachwirkung in der entsprechenden kristallographischen Richtung 0,001 der Deformation nicht übersteigt.

2. Auch abgesehen davon, daß der piezoelektrischen Methode hypothetische Voraussetzungen zugrunde liegen, ist ihre Anwendung auf eine ganz bestimmte Gattung der Quarz-

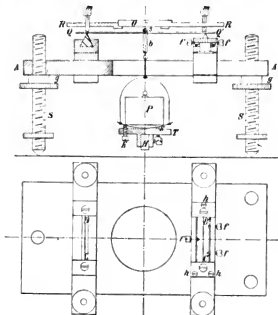


Fig. 1.

platten mit der angegebenen kristallographischen Orientierung beschränkt. Die Untersuchung wurde deshalb nach einer anderen, allgemeineren Methode ausgeführt und auf verschiedene kristallographische Richtungen ausgedehnt. Eine auf zwei Schneiden aufliegende Quarzplatte wurde in der Mitte belastet und die Änderung des so entstandenen Biegungspfeiles beobachtet mittels der durch Reflexion an der Quarzplatte und einer auf ihr stehenden Glasplatte erzeugten Interferenzstreifen.

Der Biegungsapparat (Fig. 1) bestand aus einer auf drei

Füßen S stehenden, in der Mitte durchlöchernten Messingplatte AA' , die zur Befestigung der stählernen Lagerschneiden BC und $B'C'$ dient. Die Parallelität der Schneidenkanten wird durch kleine Drehung um eine vertikale Achse mittels der Schrauben f und um eine horizontale durch h ermöglicht. Mittels der mit Gegenmuttern G versehenen Schrauben S' wird die auf den Schneiden liegende Quarzplatte QQ' horizontal eingestellt.

Auf die Platte kommt eine 2 mm hohe Stahlschneide s zu liegen, die einen Bügel b mit einem Häkchen trägt. Auf dem Häkchen hängt mittels einer Öse die ein Gewicht P tragende Schale. Die Arretierung geschieht durch das Tischchen T , das die Schale durch drei Schrauben k aufnimmt; der Bügel bleibt dabei frei hängen. Das Tischchen ist an dem kurzen Arm eines Hebels H befestigt, der am anderen Ende durch eine exzentrische Scheibe oder eine flachgewundene Schraube bewegt werden kann. Das Verhältnis der Hebelarme ist je nach der Stellung des Tischchens 1:4 bis 1:10.

Drei mikrometrische Schrauben m , die ca. 0,5 mm nach innen (oder außen) gegenüber den Schneiden auf der Quarzplatte stehen, tragen einen Alumanrahmen R mit der Glasplatte O . Sie besitzt eine Reihe von Ritzen, deren Schnittpunkt mit einem Okularfaden als eine feste Marke im Gesichtsfeld des Beobachtungsapparates diente. Der Rahmen kann für Platten verschiedener Länge verwendet werden, indem für die Stellschrauben statt 3, 9 Löcher gebohrt wurden.¹⁾

Als Beobachtungsapparat wurde der Interferenzmeßapparat von C. Pulfrich²⁾ benutzt. Da die Beobachtung bei monochromatischem Na-Licht ausgeführt wurde, konnte das geradsichtige Amici-Prisma ausgelassen werden.

Der Interferenzmessapparat und die Arretierungsvorrichtung befanden sich auf einem 80 cm hohen Sandstein; der Biegeapparat auf einem anderen 60 cm hohen Stein. Beide

1) Der beschriebene Apparat ist im wesentlichen eine Kombination der von E. Warburg und K. R. Koch, Wied. Ann. 5. p. 251—265. 1878 und 18. p. 325—345. 1883 und R. Straubel, Wied. Ann. 68. p. 369—413. 1899, benutzten Anordnungen. Die meisten Beobachtungen sind mit einem provisorischen weniger fest gebauten Apparat ausgeführt worden.

2) C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 261—267. 1898.

standen auf einem gemeinsamen Fundamentstein. Trotzdem wirkten Erschütterungen, besonders auf eine belastete Platte, noch so störend, daß die meisten Beobachtungen in den Nachtstunden ausgeführt werden mußten.

Sehr wichtig für die Zuverlässigkeit der Resultate ist eine genaue Justierung der Anordnung. Das im folgenden beschriebene Verfahren erwies sich als vollkommen ausreichend.

Biegungsapparat. Zuerst wurde der Parallelismus der Lagerschneiden geprüft. Eine berußte Metallplatte war mit einer Einkerbung versehen, die auf eine der Schneiden eingestellt war; die andere hinterließ auf der Platte eine Spur. Wird die Platte an einer anderen Stelle der Schneiden aufgelegt, so entstehen zwei getrennte Striche, falls die Schneiden nicht parallel sind. Oder man stellt den Schnitt auf die andere Schneide ein, dann zeichnet die erste einen Strich, der mit dem früheren einen Winkel bildet. Nachdem der Parallelismus erreicht war, wurde das gute Aufliegen der Quarzplatte auf den Schneiden erzielt. Es kommt dabei nicht darauf an, daß die Schneidenkanten in einer Ebene liegen, sondern daß sie an die vielleicht nicht ganz ebene Platte angepaßt sind. Ein sehr empfindliches Merkmal für schlechtes Anliegen ist das klirrende Geräusch, das beim Anklopfen der Platte gegenüber an den Stellen, wo sie auf den Schneiden aufliegt, entsteht. Endlich wurden noch die Schneidenkanten horizontal gestellt.

Belastungsvorrichtung. Auf die Lagerschneiden wurde ein Maßstab aufgelegt; auf den Teilstrich, der in der Mitte zwischen den Schneiden lag, wurde ein Faden im Okular eingestellt. Mit diesem Faden muß das Bild der Belastungsschneide zusammenfallen. Dann wurden die drei Schrauben des Arretierungstischchens so justiert, daß sie die Schale gleichzeitig berühren und sie von dem Belastungsbügel trennen ohne ihr dabei einen seitlichen Stoß zu erteilen.

Interferenz. Nachdem der Interferenzmeßapparat auf die Platte eingestellt war, wurde die Stellung der Deckplatte justiert. Die beiden reflektierenden Flächen müssen möglichst parallel und in einem nicht zu großen Abstand voneinander sich befinden, doch so, daß die Streifensysteme der beiden *D*-Linien koinzidieren, damit die Interferenzstreifen im großen Abstand voneinander und zugleich scharf erscheinen. Um die

Reflexion auf der unteren Seite der Quarzplatte zu verhindern, wurde die entsprechende Stelle mit einem Rußfleck versehen.

Die im Beobachtungsapparat sichtbaren Interferenzstreifen entstehen an den Grenzen der Luftschicht zwischen der Quarz- und der Deckplatte. Biegt man die Quarzplatte, so wächst die Dicke dieser Schicht und die Streifen beginnen im Gesichtsfeld zu wandern. Die Anzahl der an einer festen Marke vorbeigewanderten Streifen gibt den Biegunbspfeil in $\frac{1}{\lambda}$ Wellenlängen des angewandten Lichtes. Durch Interpolation werden die geschätzten Zehntel des Streifenabstandes auf den Biegunbspfeil übertragen, was gestattet ist, wenn die Krümmung an der entsprechenden Stelle nur unbedeutend ist und die Streifenabstände rechts und links von der Marke wenig verschieden sind.

Auf diese Weise kann der Biegunbspfeil bei einer genügend langsamen Belastung gemessen werden; die Resultate stimmten in einigen Probefällen mit den nach Angaben von W. Voigt berechneten genügend gut überein; die Beobachtung ist aber sehr anstrengend. Für den vorliegenden Zweck ist eine genaue Bestimmung des Biegunbspfeiles auch gar nicht nötig und beabsichtigt. Im folgenden sind deshalb die nach W. Voigt¹⁾ berechneten Werte für den Biegunbspfeil zugrunde gelegt; auf das jedesmalige Abzählen der Streifen wurde verzichtet.

Die Platte wurde rasch (ca. 0,5—1 Sek.) belastet oder entlastet und die dann noch folgende Streifenverschiebung beobachtet, indem die Stellung der Streifen gegen eine feste Marke in bestimmten Zeitintervallen notiert wurde. In den Tabellen sind neben diesen Stellungen auch die durch Differenzbildung daraus entnommene Nachwirkung für einige Zeitintervalle angegeben.

Der Prozeß des Anhängens bez. des Entferns der Belastung begann kurz vor dem Schlag eines Sekundenschlägers und endete kurz danach; dieser Schlag wurde als Nullpunkt der Zeit festgesetzt. In der ersten Zeit nach der Deformation, wo die Nachwirkung schnell verläuft, konnte der Zeitpunkt in dem ein Streifen die Marke passiert mit einer Genauigkeit von 0,2 Sek. gemessen werden.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 474—501 u. 701—724. 1887.

Die beschriebene Methode hat vom theoretischen Standpunkt den Nachteil, daß die Untersuchung an eine doppelt inhomogene Deformation, die ungleichförmige Biegung, geknüpft wird. Eine homogene Deformation (Zug oder Druck) konnte aber wegen der Kleinheit der zu messenden Größen nicht verwendet werden. Für eine gleichförmige Biegung läßt sich keine Anordnung finden, bei der die Beobachtungsfehler so klein wären, wie es für den vorliegenden Zweck nötig erscheint. Auch Torsion, bei der die für Nachwirkung allein wichtige Formelastizität rein in die Erscheinung tritt, mußte wegen der Schwierigkeit, geeignete Präparate herzustellen, verworfen werden. So lange aber die Elastizitätsgrenze an keiner Stelle überschritten ist, und soweit die Nachwirkung an jeder Stelle proportional der dort herrschenden Spannung gesetzt werden darf, gibt auch die ungleichförmige Biegung ein vollständiges Bild der Nachwirkungserscheinung. Hängt dagegen die Nachwirkung in einem Volumenelement auch von der Deformation der Nachbargebiete ab, wie es die Äthertheorie¹⁾ der Nachwirkung verlangt, oder wie es bei Leitungsvorgängen der Fall ist, so kann die Biegung nur ein verzerrtes Bild der wirklichen Vorgänge geben. Es zeigte sich nun im Verlauf der Untersuchung, daß Leitungsvorgänge tatsächlich eine wichtige Rolle spielten; es handelt sich aber dann nicht mehr um rein elastische Nachwirkung, die den Gegenstand dieser Untersuchung bilden sollte.

Fehlerquellen.

Die angewendete Methode besitzt dagegen den wesentlichen Vorteil, daß eine der unangenehmsten Fehlerquellen, die bei der Messung des Biegungspfeiles auftreten — eine Abplattung der Schneiden und eine damit verbundene, von der Biegung unabhängige Senkung der ganzen Platte — hier gar nicht in Betracht kommt. Die Methode mißt nur die Senkung der Mitte der gebogenen Platte gegen die Punkte in der Nähe der Schneiden, wo die Deckplattenschrauben stehen; eine Parallelverschiebung der Platte hat auf die Messung keinen Einfluß.

1) Theodor Nissen, Zur Kenntnis der elastischen Nachwirkung. Diss. Bonn 1880; N. Heschus, Elastische Nachwirkungen und ähnliche physikalische Erscheinungen. Diss. St. Petersburg 1882.

Eine für die beiden Lagerschneiden verschiedene Senkung könnte zwar durch Neigung der reflektierenden Flächen gegen die Richtung des auffallenden Lichtes eine Verschiebung der Streifen erzeugen; damit diese Verschiebung 0,1 Streifen erreicht, muß die Differenz der Senkungen beider Enden 0,3 mm betragen, was nicht nur für die Nachwirkung, sondern auch für die Deformation selbst ausgeschlossen ist.

Den weitaus größten Fehler könnte ein unvollständiges Gleiten der Platte auf den Lagerschneiden verursachen. Bei einer Biegung wächst die Länge des zwischen den Schneiden enthaltenen Teiles der Platte. Zum Teil wird sie durch eine Ausdehnung der unteren Schichten der Platte kompensiert, es bleibt noch ein großer Teil übrig, der durch die Krümmung der Platte bedingt ist; um diesen Betrag muß die Platte gleiten. Würde das Gleiten vollständig verhindert, so entstände an den Schneiden eine tangentielle Reaktionskraft, die den Biegunspfeil vermindert. Für eine der untersuchten Quarzplatten bei 10 cm Schneidenabstand und 100 g Belastung berechnet sich diese Kraft zu 3,6 kg; der Biegunspfeil wird auf 0,46 seines Wertes reduziert. Kann die Platte auf den Schneiden gleiten, erfährt aber dabei einen Reibungswiderstand, so ist die tangentielle Kraft und ihr Einfluß auf den Biegunspfeil entsprechend kleiner; er kann aber immer noch einige Prozent erreichen. Die Reibung an gut polierten Stahlschneiden ist besonders für den harten und gut polierten Quarz nur minimal. Da sie von der an den Schneiden wirkenden normalen Reaktionskraft abhängt, so wird sie bei der Entlastung noch viel kleiner sein. Außerdem geschieht die Entlastung so rasch, daß sie die Platte in Schwingungen versetzt; dadurch wird die Wirkung der Reibung aufgehoben. Sollte noch eine Reibungskraft bestehen, so müßten die Streifen durch jede kleine Erschütterung verschoben werden. Bei nicht zu heftigen Erschütterungen verschwanden zwar die Streifen solange die Platte schwingt, kehren aber dann genau in dieselbe Stellung wieder zurück. Bei Verwendung mit einiger Reibung behafteter Achatschneiden zeigte sich eine Streifenverschiebung bei einer Platte, die sich auf Stahlschneiden als nachwirkungsfrei erwies. Bei jeder Erschütterung erschienen aber die Streifen gegen die frühere Lage etwas verschoben. Eine Glasplatte mit sehr

kleiner Nachwirkung zeigte sogar eine kontinuierliche Streifenverschiebung von fast 1% der Deformation, als sie durch erstarrtes Öl mit den Schneiden in einer zähen Verbindung stand. Ein gutes Merkmal für diese Art von Fehlerquellen ist der Einfluß der Erschütterungen.

Ein weiterer Fehler könnte durch Reibung der Deckplattenschrauben entstehen, wenn sie nicht genügend fest in der Mutter sitzen. Bei einer Biegung werden sie von der Platte mitgenommen und schief gestellt. Es läßt sich zeigen, daß der Fehler jedenfalls kleiner als 0,1 Streifen wäre.

Endlich könnte eine Deformation der Belastungsschneide, die ja nicht nachwirkungsfrei ist, eine andere Verteilung der Drucke im Querschnitt erzeugen und so auf die Deformation der Quarzplatte einwirken. Diese Fehlerquelle ist aber bei einer Entlastungsnachwirkung vermieden.

Die bisher diskutierten mechanischen Fehler können für die Entlastungsnachwirkung somit wesentlich unter 0,1 Streifen heruntergedrückt werden. Eine zweite Art der möglichen Fehler wird durch termische Einflüsse bewirkt.

Wir wollen zuerst den Fall betrachten, daß die Zimmertemperatur während des Versuches um 1° C. steigt. Dadurch wird erstens der Abstand der Schneiden, da der Apparat aus Messing besteht, um 0,000019 seiner Größe verändert; der Biegungspfeil wächst dabei um das Dreifache dieser Differenz: $\eta_1 = 0,000057 \eta$, oder für $\eta = 3000$ Streifen um $\eta_1 = +0,17$ Streifen. Zweitens wachsen die Dimensionen der Quarzplatte, wodurch der Biegungspfeil z. B. für eine || zur Hauptachse orientierte Platte um $\eta_2 = (740 + 3.1420) \cdot 10^{-8} \eta = 5 \cdot 10^{-5} \eta$ vermindert wird; für $\eta = 3000$ ist $\eta_2 = -0,15$ Streifen. Bei der Belastung kompensieren sich die beiden Fehler, bei einer entlasteten Platte treten sie gar nicht auf. Dann kommt eine Ausdehnung der Schrauben der Deckplatte in Betracht; bei einer Schraubenlänge von 3 mm ist $\eta_3 = 3.0,000012 = 0,000.036 \text{ mm} = -0,12$ Streifen. Endlich wird der Brechungsindex der Luft vermindert und folglich auch die Anzahl der Wellenlängen für denselben Abstand beider Platten. Die Entlastungsnachwirkung wächst um $\eta_4 = +0,02$ Streifen. Somit würde ein Grad Temperaturerhöhung einen Fehler von $-0,10$ Streifen verursachen. Es gelingt aber leicht die Temperaturschwan-

kungen innerhalb $0,2^{\circ}\text{C.}$ zu halten, dann ist der Fehler kleiner als 0,02 Streifen.

Einen viel größeren Einfluß hätte eine ungleichförmige Erwärmung und Ausdehnung verschiedener Schichten der Quarzplatte. Besteht zwischen beiden Oberflächen eine Temperaturdifferenz von $0,01^{\circ}\text{C.}$ so entspricht sie schon einem Pfeil von 1,2 Streifen. Eine zufällige Temperaturänderung auf einer Seite wird sich sofort durch Leitung ausgleichen; strömt aber dauernd Wärme in derselben Richtung, so kann sich ein stationäres Temperaturgefälle herstellen, das einen großen Fehler bewirken würde. Aus diesem Grunde war jede Änderung der termischen Verhältnisse in der Nähe der Platte, jeder ab- oder aufsteigende Luftstrom nach Möglichkeit vermieden, indem die Anordnung durch eine Hülle geschützt und das Zimmer einige Tage bei konstanter Temperatur gehalten wurde. Als Kontrolle wurde eine unbelastete Platte längere Zeit beobachtet; die Abweichungen lagen innerhalb 0,1 Streifen.

Die angewendete Methode erlaubt folglich die Fehlergrenze so weit herabzudrücken, daß eine Nachwirkung von 0,00003 mm = 0,1 Streifen noch festgestellt werden kann. Um die Empfindlichkeit zu steigern, muß man den Biegunspfeil zu vergrößern suchen, ohne das Material zu stark zu beanspruchen.

Der Biegunspfeil wird nach der Formel bestimmt:

$$\eta = \frac{P L^3}{4 B D^3} E,$$

wo P das Belastungsgewicht, L den Abstand zwischen den Lagerschneiden, B die Breite, D die Dicke der Platte, E den Elastizitätsmodul bezeichnen, während die größte dabei auftretende Spannung

$$p = \frac{6 P L}{4 B D^2}.$$

Das für die erreichbare Empfindlichkeit maßgebende Verhältnis ist:

$$\frac{\eta}{p} = \frac{L^2}{6 D} E,$$

d. h. die Platte muß möglichst lang und dünn sein.

Bei der untersuchten Quarzplatte wurde ein Biegungspfeil von 800—3200 Streifen erhalten; dabei erreichten die größten Spannungen noch nicht $\frac{1}{5}$ der Festigkeitsgrenze. Im günstigsten Fall war die Empfindlichkeit der Methode 0,00003 der Deformation.

Piezoelektrische Quarzplatten.

a) Nachwirkung.

Zuerst wurde eine Quarzplatte von der p. 922 beschriebenen kristallographischen Orientierung aus dem Curieschen piezoelektrischen Apparat auf Nachwirkung untersucht. Die Platte war optisch und elektrisch homogen. Abgesehen von rauh gelassenen Enden sind die Begrenzungsflächen gut poliert und eben, aber nicht parallel: sie bilden einen Keil mit einer der Längsrichtung parallelen Kante. Im Interferenzapparat erscheint die Platte von ca. 30 parallelen Linien durchzogen, was einer Dickendifferenz von 0,01 mm entspricht. Der polierte Teil ist 92 mm lang, 20,5 mm breit und 0,71—0,72 mm dick. Für den Biegungspfeil η_1 bekommt man, wenn, wie es bei den meisten Versuchen der Fall war, der Abstand der Lager-schnitten $L = 81$ mm, die Belastung $P = 100 + 7,1 = 107,1$ g und der Elastizitätsmodul $E = 12,7 \cdot 10^{-8}$ gesetzt wird

$$\eta_1 = E \frac{P L^3}{4 B D^3} = 12,73 \frac{107,1 \cdot 81^3}{4 \cdot 20,5 \cdot 0,716^3} \cdot 10^{-8} = 0,235 \text{ mm}$$

gleich ca. 800 Halbwellen des Natriumlichtes.

Die zweite Quarzplatte dieser Gattung war ebenso homogen, gut geschliffen und fast planparallel; sie ist 85,5 mm lang, 20,5 mm breit und 0,625 mm dick. Der Biegungspfeil η_2 für gleiche L , P und E berechnet sich zu:

$$\eta_2 = 12,73 \frac{107,1 \cdot 81^3}{4 \cdot 20,5 \cdot 0,625^3} \cdot 10^{-8} = 0,365 \text{ mm}$$

gleich ca. 1250 Halbwellen des Natriumlichtes.

Es wurden auch einige Beobachtungen an einer dritten, dieser Gattung angehörigen Quarzplatte vorgenommen, die sich von der zweiten nur durch eine größere Länge — 89,5 mm unterscheidet; ihre Dicke ist 0,63 mm und der Biegungspfeil η_3

$$\eta_3 = \text{ca. } 1200 \text{ Halbwellen der } D\text{-Linie.}$$

Die drei genannten Quarzplatten sind von der „Société centrale de produits chimiques“ in Paris bezogen und werden im folgenden als „Piezoelektrische Platte I, II und III“ bezeichnet.

Bei den vorläufigen Versuchen mit der Platte I wurde zur Aufnahme der Belastung anstatt der Belastungsschneide mit Bügel ein Häkchen verwendet, das mittels eines 12 mm langen und 2 mm breiten Messingstreifens mit Siegelack an die Platte angekittet war. Es wurde eine kontinuierlich und gesetzmäßig verlaufende Nachwirkung von der Größenordnung der des Glases (ca. 1,5% der Deformation) beobachtet, die aber, wie sich herausstellte, durch die Siegelackschicht bedingt war. Bei der Biegung verhinderte der Streifen eine vollständige Ausbildung der Deformation der Quarzplatte; mit dem Nachgeben der gespannten Siegelackschicht wuchs in demselben Maße die Deformation.

Nach Ausschließung dieser Fehlerquelle konnte eine Nachwirkung an der ersten Quarzplatte nicht mehr gemessen werden. Die beiden anderen zeigten aber eine, wenn auch sehr kleine Nachwirkung von 0,4 Halbwellen in den ersten 10 Minuten bei 1200 Halbwellen primärer Deformation, was ca. 0,0004 der Deformation entspricht. Diese Nachwirkung übersteigt die möglichen Beobachtungsfehler; bevor wir sie aber als die gesuchte elastische Nachwirkung anerkennen, müssen wir noch einen Umstand in Betracht ziehen, der auch zu einer scheinbaren elastischen Nachwirkung führt.

Bekanntlich wird eine Deformation von einer Reihe anderer Vorgänge begleitet, die nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die Deformation zu vermindern suchen; vor allem kämen elastische Temperaturänderungen und Änderungen der elektrischen Momente in Betracht. Das Auftreten dieser Vorgänge bedingt eine Abweichung von der elastischen Deformation, die im ersten Moment durch die adiabatische ersetzt wird. Die genannten Vorgänge sind aber solcher Art, daß sie nicht dauernd bestehen können; sowohl die thermischen wie die elektrischen Potentialdifferenzen gleichen sich durch Leitung allmählich aus und zugleich geht die Deformation in die notwendig größere, rein elastische über. Dieser sich in der Zeit abspielende Vorgang hat mit der elastischen

Deformation viel ähnliches, darf aber mit ihr nicht verwechselt werden.

Wir wollen die thermischen und elektrischen Vorgänge, ihren Einfluß auf die Deformation und ihren Verlauf getrennt betrachten.

Werden die elastischen Temperaturänderungen allein berücksichtigt, so folgt für die Differenz der adiabatischen und isothermen Elastizitätsmoduln ¹⁾

$$\sigma_{hk} - s_{hk} = - \frac{\alpha_h \alpha_k T}{A \cdot \varrho \cdot c_p},$$

wo α_h und $\alpha_k = \alpha_2 = 14,2 \cdot 10^{-6}$ den Ausdehnungskoeffizienten,
 $T = 290$ die absolute Temperatur,
 $A = 427$ das mechanische Wärmeäquivalent,
 $\varrho = 2,65$ die spezifische Dichte,
 $c_p = 0,185$ die spezifische Wärme bei konstanter Deformation bezeichnen. Es ist somit

$$\sigma_{22} - s_{22} = - 2,73 \cdot 10^{-10},$$

oder

$$\frac{\sigma_{22} - s_{22}}{s_{22}} = - \frac{2,73 \cdot 10^{-10}}{12,73 \cdot 10^{-8}} = 0,0021.$$

Ist die rein elastische Deformation, durch den Bewegungspfeil gemessen, gleich $\eta_1 = 800$ Streifen, so beträgt die sekundäre thermische Deformation

$$\eta_1' = 0,0021 \eta_1 = 1,7 \text{ Streifen},$$

für $\eta_2 = 1250$ ist

$$\eta_2' = 2,6 \text{ Streifen}.$$

Bei einer Durchbiegung der Platte steigt die Temperatur in den oberen komprimierten Schichten und sinkt in den unteren dilatierten. Die größte Erwärmung resp. Abkühlung t_0 , die in der Mitte der äußersten Schichten entstehen, können aus dem Ausdruck für die Entropie S berechnet werden:

$$S = \frac{A \varrho c_p}{T} t = \sum_{k=1}^3 \alpha_k X_k = 0$$

¹⁾ W. Voigt, Wied. Ann. 36. p. 743—759. 1889; Thermodynamik 1. p. 334. 1903.

$$t_0 = \frac{\sum_{\lambda=1}^3 \sigma_{\lambda} X_{\lambda} \cdot T}{A \varrho \cdot c_p} = \frac{a_1 \cdot P \cdot L \cdot 6 \cdot T}{A \varrho \cdot c_p \cdot 4 \cdot B D^2}$$

$$= \frac{14,2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,107 \cdot 8,1 \cdot 6 \cdot 290}{42,7 \cdot 2,65 \cdot 0,185 \cdot 4 \cdot 2,05 \cdot 0,0715^2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C.}$$

Von da aus nimmt die Temperaturänderung in der Richtung nach der Neutralschicht und ebenfalls nach den Lager-schneiden hin linear ab. Letzteres Temperaturgefälle erfolgt aber auf einer ca. 100 mal längeren Strecke und darf, da das Wärmeleitvermögen in beiden Richtungen dasselbe ist, neben dem ersteren vernachlässigt werden. Wir wollen den Verlauf des Wärmeausgleiches, der zugleich dem Verlauf der thermischen Deformation entspricht ermitteln; dabei setzen wir das äußere Wärmeleitvermögen gleich 0; ist die Oberfläche nicht vollkommen thermisch geschützt, so verläuft der Vorgang noch rascher.

Wir betrachten nun eine unendlich ausgedehnte Platte, in der zur Zeit $t = 0$ die Temperatur von $-T_0$ auf einer Oberfläche bis $+T_0$ auf der anderen linear zunimmt. Bezeichnen wir mit D die Dicke der Platte, mit $a_1^2 = k_1/\varrho c$ das Temperaturleitvermögen in der Dickenrichtung, so wird das Problem durch die Gleichung

$$(1) \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a_1^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$$

und die Grenzbedingungen

$$(2) \quad \vartheta_0 = \frac{2 T_0}{D} \left(x - \frac{D}{2} \right) \text{ zurzeit } t = 0$$

$$(3) \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0 \text{ für } x = 0$$

$$(4) \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0 \text{ für } x = D$$

formuliert. Die allgemeine Lösung des Problems ist

$$\vartheta = \frac{8 T_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{a_1^2 (2n+1)^2 \pi^2}{D^2} t} \cos \frac{(2n+1)\pi}{D} x.$$

Setzen wir für a_1^2 den von Tuschmidt und Lees übereinstimmend gefundenen Wert

$$a_1^2 = \frac{k_1}{\varrho c} = \frac{0,0159}{2,65 \cdot 0,185} = 0,032 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$$

für $D = 0,071$ cm, so folgt für $x = 0$ oder $x = D$ und $t = 1$ Sek.

$$\vartheta_1 = \mp T_0 \cdot 0,81 \cdot \left(e^{-61} + \frac{1}{9} e^{-530} + \dots \right).$$

Die Zeit t_1 für die ϑ auf $0,01 T_0$ reduziert ist, finden wir:

$$0,81 e^{-61t} = 0,01.$$

$$t_1 < 0,07 \text{ Sek.}$$

Folglich kann eine thermische Deformation nicht als Nachwirkung beobachtet werden.

Eine zweite Art sekundärer Deformation muß als Folge der Änderung der Elastizitätskonstanten mit der Temperatur auftreten. Diese Änderung führt zu einer Erwärmung oder Abkühlung der ganzen Platte, wie A. Wassmuth¹⁾ für Eisen auch experimentell nachgewiesen hat. Auch dieser Vorgang vermindert die endgültige isotherme Deformation und würde eine langsamer verlaufende nachwirkungsähnliche Erscheinung erzeugen. Ist aber der Temperaturkoeffizient der Elastizität des Quarzes von derselben Größenordnung wie für Eisen, so erreicht diese Deformation nicht 10^{-7} der elastischen und fällt somit unter die Beobachtungsfehler.

Die sekundäre thermische Deformation entzieht sich der Beobachtung infolge der großen Wärmeleitungsfähigkeit des Quarzes. Anders wird sich die sekundäre elektrische Deformation verhalten, da Quarz bekanntlich zu den besten Isolatoren zählt.

Diese Deformation berechnen wir, indem wir aus der experimentell untersuchten¹⁾ Elektrizitätserregung bei einseitigem Zug oder Druck ausgehen. Wir denken uns die Platte in unendlich dünne horizontale Schichten zerlegt und betrachten eine dieser Schichten im Abstand x von der Neutralschicht (Fig. 2). An beiden Oberflächen dieser Schicht, in der ein Druck p_x herrscht, werden entgegengesetzt gleiche Elektrizitätsmengen:

$$e_x = \pm k L B p_x$$

1) J. et P. Curie, *Compt. rend.* **91.** p. 294 u. 383. 1880; **93.** p. 204. 1881; *Journ. d. Phys.* (2) **1.** p. 245. 1882.

frei. Für die folgende Schicht $x + dx$ haben wir

$$e_{x+dx} = \pm k L B (p_x + dp_x).$$

An der Grenze dieser beiden Schichten wird von der ersten eine Elektrizitätsmenge $-e_x$ frei, während die zweite eine entgegengesetzte Elektrizitätsmenge $+e_{x+dx}$ liefert. In der Grenzfläche bleibt ein Überschuß

$$+e_{x+dx} - e_x = +k L B dp_x = de_x$$

übrig. Da jede folgende Schicht immer um denselben Betrag mehr deformiert ist, als die vorhergehende, entsteht an jeder Grenzfläche je zweier Schichten ein Überschuß von gleichem Vorzeichen, das heißt: das Innere der Platte wird von einer räumlichen Dichte

$$\varrho = \frac{de_x}{L B dx} = +k \frac{dp_x}{dx}$$

erfüllt.

Die letzte Schicht behält endlich an der dem äußeren Raum zugekehrten Seite ihre ganze Ladung

$$\bar{e} = -k L B \bar{p}.$$

Ihre Flächendichte ist:

$$\bar{\epsilon} = -k \bar{p}.$$

Die gesamte innere Ladung auf einer Seite der neutralen Schicht ist:

$$E = \int_{x=0}^{x=(D/2)} de_x = +k L B \int_0^{\bar{p}} dp = +k L B \bar{p}.$$

Sie ist der Oberflächenladung entgegengesetzt gleich.

Eine elementare innere Schichtladung $+de_x$ bindet an beiden Oberflächen die Elektrizitätsmengen:

$$de_1 = - \frac{de_x \left(\frac{D}{2} + x \right)}{D} \quad \text{und} \quad de_2 = - \frac{de_x \left(\frac{D}{2} - x \right)}{D};$$

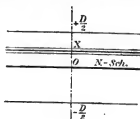


Fig. 2.

sie bildet mit ihnen zwei Kondensatoren von den Kapazitäten:

$$c_1 = \frac{L B \cdot \epsilon}{4 \pi \left(\frac{D}{2} - x \right)} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{L B \cdot \epsilon}{4 \pi \left(\frac{D}{2} + x \right)}.$$

Die Potentialdifferenz zwischen dieser Schicht und der Oberflächenschicht ist, wenn wir von anderen Ladungen absehen:

$$d v = \frac{d e_x \left(\frac{D}{2} + x \right) \left(\frac{D}{2} - x \right) \cdot 4 \pi}{D \cdot L B \cdot \epsilon} = \frac{4 \pi k \left(\frac{D^2}{4} - x^2 \right)}{D \cdot \epsilon} d p_x.$$

Andererseits gilt der von G. Lippmann¹⁾ aufgestellte und von J. und P. Curie²⁾ experimentell bestätigte Satz: „herrscht an beiden Flächen eines *piezoelektrischen* Quarzes eine Potentialdifferenz V , so erleidet er eine Längsdilatation bzw. Kompression

$$\delta = k \frac{L}{d} V,$$

wo k dieselbe piezoelektrische Konstante bezeichnet.“

Unsere Elementarkondensatoren bewirken eine Längsausdehnung:

$$d \delta_1 = \frac{4 \pi k^2}{\epsilon} \cdot \frac{L \left(\frac{D^2}{4} - x^2 \right)}{D \cdot \left(\frac{D}{2} - x \right)} d p_x = \frac{4 \pi k^2}{\epsilon} \cdot \frac{L \left(\frac{D}{2} + x \right)}{D} d p_x$$

und

$$d \delta_2 = - \frac{4 \pi k^2}{\epsilon} \cdot \frac{L \left(\frac{D^2}{4} - x^2 \right)}{D \left(\frac{D}{2} + x \right)} d p_x = - \frac{4 \pi k^2}{\epsilon} \cdot \frac{L \left(\frac{D}{2} - x \right)}{D} d p_x.$$

Die Schicht x befindet sich im elektrischen Felde aller Kondensatoren erster Art von $x = -(D/2)$ bis $x = x$ und der Kondensatoren zweiter Art $x = x$ bis $x = (D/2)$; ihre Ausdehnung erhalten wir folglich

$$\delta_x = \frac{4 \pi k^2}{\epsilon} \cdot \frac{L}{D} \left[\int_{D/2}^x \left(\frac{D}{2} + x \right) d p_x - \int_x^{D/2} \left(\frac{D}{2} - x \right) d p_x \right],$$

1) G. Lippmann, Ann. de chim. et phys. (5) 24. p. 145—178. 1881.

2) J. u. P. Curie, Compt. rend. 93. p. 1137—1140. 1881; Journ. de phys. 8. p. 149—168. 1889.

oder da

$$dp_x = \frac{p_0}{D} dx,$$

$$\delta_x = \frac{4\pi k^2}{s} \frac{2Lp_0}{D^2} \left[\int_{-D/2}^x \left(\frac{D}{2} + x \right) dx - \int_x^{D/2} \left(\frac{D}{2} - x \right) dx \right]$$

$$= \frac{4\pi k^2}{s} \frac{2Lp_0 x}{D}.$$

Die relative Dilatation ist

$$\delta'_x = \frac{\delta_x}{L} = \frac{4\pi k^2}{s} \frac{2p_0 x}{D},$$

während die rein elastische

$$\Delta'_x = Ep_x = E \frac{2p_0 x}{D}.$$

Für die adiabatische Deformation erhalten wir:

$$\Delta = \Delta' - \delta' = \left(E - \frac{4\pi k^2}{s} \right) p_x.$$

Zu demselben Ausdruck führt¹⁾ auch die von W. Voigt²⁾ gegebene allgemeine Theorie dieser Erscheinungen.

Setzen wir hier

$$k = 6,4 \cdot 10^{-8},$$

$$s = 4,45,$$

$$E = \frac{12,73}{981} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-12},$$

dann folgt

$$\frac{\delta'_x}{\Delta'_x} = \frac{4\pi \cdot 6,4^2 \cdot 10^{-16}}{4,45 \cdot 1,3 \cdot 10^{-12}} = 0,9 \cdot 10^{-2}.$$

Eine primäre elastische Deformation η ruft eine sekundäre elektrische $\eta' = 0,9 \cdot 10^{-2} \eta$ hervor. Für die drei untersuchten Platten erhalten wir

$$\eta'_1 = 0,9 \cdot 10^{-2} \cdot 800 = 7,2 \text{ Streifen}$$

$$\eta'_2 = 0,9 \cdot 10^{-2} \cdot 1250 = 11,25 \text{ „}$$

$$\eta'_3 = 0,9 \cdot 10^{-2} \cdot 1200 = 10,8 \text{ „}$$

1) Vgl. Dissertation p. 27—29.

2) W. Voigt, Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1894. p. 343 bis 372; Wied. Ann. 55. p. 701—731. 1895; Abhandl. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 36. 1890.

Eine Biegung von Quarzplatten der genannten Orientierung muß folglich eine wegen der Isolationseigenschaften des Quarzes langsam verschwindende elektrische Deformation erzeugen. Wir wollen im folgenden zeigen, daß *die beobachtete Nachwirkung nichts anderes ist als diese Deformation*. Die Behauptung wäre bewiesen, wenn wir zeigen könnten, daß sowohl der Gesamtbetrag, wie der Verlauf der Nachwirkung mit dem für die elektrische Deformation berechneten übereinstimmen. Der Betrag, der im vorigen berechnet wurde, konnte aber zunächst infolge des außerordentlich langsamen Verlaufes der Nachwirkung nicht gemessen werden. Was den Verlauf betrifft, so stoßen wir bei seiner Berechnung auf eine Schwierigkeit, da der Vorgang der elektrischen Leitung in Isolatoren nicht genügend aufgeklärt ist. Aus den vorhandenen Untersuchungen können wir die Stromstärke entnehmen, die bei einer bekannten äußeren Potentialdifferenz durch den Isolator hindurchfließt; diese Stromstärke wird aber mit der Dauer des Stromdurchganges immer kleiner. Solange der Grund dieser Abnahme nicht festgestellt ist, erscheint es kaum zulässig, die aus den erwähnten Versuchen berechnete „Leitfähigkeit“ (die auch als elektrischer Rückstand aufgefaßt werden kann) auf unseren Fall einer räumlich verteilten Elektrizitätsmenge auszudehnen. Trotzdem dürfen wir wohl auch diese Leitfähigkeit zu qualitativen Schlüssen über den Verlauf der elektrischen Deformation benutzen.

Durch die Untersuchungen von J. Curie¹⁾ und E. Warburg und F. Tegetmeier²⁾ wurde für den Quarz eine viel größere Leitfähigkeit in der Richtung der optischen Achse, als senkrecht zu ihr gefunden; auch die zeitliche Abnahme ist für die zweite Richtung viel größer, als für die erste. Für den elektrischen Ausgleich in unseren Quarzplatten kommen daher zwei Möglichkeiten in Betracht:

I. In der Richtung, wo auch die größten Potentialdifferenzen vorhanden sind — in der Dicken- und Längsrichtung; es sind dies aber beide Richtungen der schlechten Elektrizitäts-

1) J. Curie, Ann. de chimie et physique (6) 18. p. 203—269.

2) E. Warburg und F. Tegetmeier, Wied. Ann. 32. p. 442 bis 451; 35. p. 455—467.

leitung, und II. auf einem Umwege: parallel der Breitenrichtung (optische Achse) im Innern bis zu den schmalen Seitenflächen und dann in der Oberflächenschicht, die unter Umständen leitend sein kann, zu den entgegengesetzt geladenen Oberflächen (vgl. Fig. 3). Welchen von den beiden Wegen die elektrische Strömung vorziehen

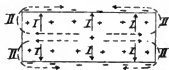


Fig. 3.

wird, hängt von den Dimensionen der Platte, der vorhandenen Oberflächenableitung und dem Verhältnis der Leitfähigkeiten ab, das noch eine Funktion der Stromdauer ist. Bezeichnen wir mit w_p und w_s den spezifischen Widerstand parallel und senkrecht zur Hauptachse und setzen den Widerstand der Oberflächenschicht gleich Null, so folgt für den ersten Weg ein

$$k = \frac{D^2}{B^2} \frac{w_s}{w_p}$$

größerer Widerstand als für den zweiten. Um uns eine Vorstellung von den in Betracht kommenden Größen zu bilden, wollen wir in diesen Ausdruck für w_p und w_s Werte einsetzen, die an anderen Quarzkristallen bei konstanter Potentialdifferenz gefunden wurden. So erhalten wir

$$k = \frac{0,71^2}{20^2} \frac{w_s}{w_p} = \frac{1}{800} \frac{w_s}{w_p}$$

=	0,05	12,5 Sek.	seit dem Anlegen der Potentialdifferenz
=	0,15	1 Min.	" " " "
=	1,25	5 "	" " " "
=	6,0	15 "	" " " "
=	28	1 Stunde	" " " "
=	160	3 Stunden	" " " "

Fehlt im anderen Grenzfall die Oberflächenableitung vollständig, so bleibt der Strömung der erste Weg allein übrig. Eine leitende Oberflächenschicht kann ohne besondere Schwierigkeiten hergestellt und auch entfernt werden. Ein Unterschied im Verlauf der Nachwirkung im geforderten Sinne hätte auf ihre elektrische Natur schließen lassen. Die beobachtete Nachwirkung war aber nur in den ersten Minuten merklich, von denen man nach dem gesagten keinen wesentlichen Unterschied zu erwarten hat, für spätere Zeiten war sie aber so klein, daß

ihre Beschleunigung nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden konnte. In der folgenden Tabelle geben die beiden ersten Versuche den Verlauf der Nachwirkung bei fehlender äußeren Leitung, die zwei letzten beziehen sich auf dieselbe Platte, deren Oberfläche mit einer dünnen gut leitenden Chlorcalciumlösungsschicht überzogen war. Die Zeit wird von dem Moment der Entlastung gerechnet; in der zweiten Kolumne ist der Stand einer festen Marke im Okular gegen die Streifen angegeben; die Differenz zweier dieser Zahlen ist die Nachwirkung für die entsprechende Zeit in Halbwellen des Natriumlichtes.

Piezoelektrische Quarzplatte III.
(Biegungspfeil 1200 Streifen.)

1		2		3		4	
Reine Oberfläche				Cl ₂ Ca - Schicht			
3"	0,4	3"	0,85	3"	1,2	3"	0,85
30"	0,5	60"	0,95	30"	1,15	10"	0,85
60"	0,55	2'	1,0	60"	1,10	60"	0,95
2'	0,65	3'	1,05	2'	1,05	5'	1,2
3'	0,7	5'	1,15	3'	1,0	10'	1,4
5'	0,7	15'	1,25	5'	0,9		
		35'	1,25	10'	0,8		
Nachwirkung im Zeitintervall 3"—5'		0,3	0,3	0,3	0,3	0,35	

Das Verhalten der Quarzplatte in bezug auf Oberflächenleitung liefert somit keine Anhaltspunkte für die Ursache der Nachwirkung; ist sie elektrisch, so muß die Leitung in der Dickenrichtung die Hauptrolle spielen.

Sollte es aber gelingen auch die innere Leitfähigkeit des Quarzes zu vergrößern, so fordert die Annahme der elektrischen Natur der Nachwirkung unzweifelhaft eine Beschleunigung der letzteren. Nachdem die Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit der Gase, einiger Flüssigkeiten ¹⁾ und fester Isolatoren

1) P. Curie, Compt. rend. 134. p. 420. 1902.

(Paraffin)¹⁾ durch Radiumstrahlen festgestellt worden war, konnte man versuchen, auch die spezifische Leitfähigkeit des Quarzes durch Bestrahlung mit Radium zu erhöhen.

Diese Vermutung bestätigte sich tatsächlich. Eine Bestrahlung der Quarzplatte mit Radium beschleunigte bedeutend die Nachwirkung. Noch größer war der Einfluß der X-Strahlen und des ultravioletten Lichtes.

Piezoelektrische Quarzplatte I.

(Biegungspeil 830 Streifen.)

Vers. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zeit	Nicht bestrahlt	1 Min. vor der Entlastung wurde Radium hingelegt	Radium seit 8,5 St. unter der Platte	Radium seit 15 St. unter der Platte	Radium seit 24 Stunden	1 Min. vor der Entlastung wurde Radium entfernt	Seit 10 Stunden nicht mehr bestrahlt	Seit 22 Stunden nicht bestrahlt
1 Sek.	0,8	—	0,8	0,4	—	—	—	—
5"	0,9	0,8	1,0	0,9	1,0	0,7	0,6	1,0
30"	1,2	1,4	2,0	2,3	2,5	1,9	1,4	1,6
60"	1,5	1,6	2,8	2,9	3,2	2,6	1,9	2,0
2'	1,8	1,9	3,7	3,9	4,2	3,6	2,5	2,6
3'	2,0	2,0	4,2	4,6	4,8	4,1	2,9	3,0
5'	2,5	2,5	5,0	5,3	5,5	4,9	3,7	3,7
10'	3,1	3,8	6,0	6,2	6,4	5,7	4,8	4,8
15'	3,6	4,7	6,7	6,6	6,8	6,2	5,4	5,4
20'	3,95	5,2	7,0	6,9	7,0	6,6	5,9	5,95
30'	4,6	6,1	7,4	7,1	7,3	7,0	6,25	6,5

Die im vorstehenden zusammengestellte Versuchsreihe bezieht sich auf die Bestrahlung mit Radium. Es wurden dabei zwei Präparate zu je 15 mg. reines Radiumbromids auf beiden Seiten des Belastungsbügels zirka 5 mm unter der Platte aufgestellt. Das eine war in eine Glasröhre eingeschmolzen, das andere befand sich in einer mit Glimmer bedeckten Büchse. Vor dem Anfang der Versuchsreihe lag die Platte 150 Stunden

1) H. Becquerel, Compt. rend. 136, p. 1173. 1903; A. Becker, Ann. d. Phys. 12, p. 124—143. 1903.

unbestrahlt im Apparat. Beobachtet wurde die Entlastungsnachwirkung nach einer mehrstündigen Belastung. Die Belastungsdauer variierte von 3 Stunden im Versuche 3, bis zu 28 Stunden im Versuche 1; für eine Nachwirkungsbeobachtung wurde die Platte auf 30 Min. entlastet und darauf wieder bis zum folgenden Versuch belastet; die in vorstehender Tabelle angeführten Versuche folgen aufeinander ohne Unterbrechung. Die Temperatur variierte zwischen 18 und 20° C., blieb aber während jedes einzelnen Versuches konstant; auch diese Unterschiede dürfen wir, wie später gezeigt wird, unberücksichtigt lassen.

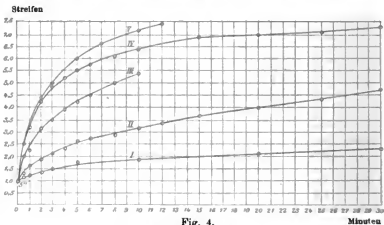


Fig. 4.

Piezoelektrische Quarzplatte I.

- I. 6 Monate nach der letzten Bestrahlung.
- II. 150 Stunden nach der letzten Bestrahlung. (Vers. 1.)
- III. Bogenlampe. (Vers. 19.)
- IV. Radium und X-Strahlen. (Vers. 5 u. 12.)
- V. Quecksilberlampe. (Vers. 7 p. 950.)

Die gesamte elektrische Deformation berechnet sich für diesen Fall zu 7,5 Streifen, die in keinem einzigen Versuche überschritten sind. Die Platte war aus einem später mitzuteilenden Grund vollständig versilbert.

Die Nachwirkung für verschiedene Zeitintervalle und die Differenz gegen den in der Kurve II Fig. 4 dargestellten Versuch 1, der zweimal ohne jede Abweichung wiederholt war, sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Zeit- intervall	5''—60''		5''—5'		1'—10'		5'—30'	
Nr. des Versuches	Nachwirk. in Streifen	Zuwachs gegen 1 in Prozenten	Nachwirk. in Streifen	Zuwachs gegen 1 in Prozenten	Nachwirk. in Streifen	Zuwachs gegen 1 in Prozenten	Nachwirk. in Streifen	Zuwachs gegen 1 in Prozenten
1	0,6	—	1,6	—	1,6	—	2,1	—
2	0,8	+ 30	1,7	+ 5	2,2	+ 35	3,6	+ 70
3	1,8	+ 200	4,0	+ 150	3,2	+ 100	2,4	+ 15
4	2,0	+ 230	4,4	+ 170	3,2	+ 100	1,8	— 15
5	2,2	+ 250	4,5	+ 180	3,2	+ 100	1,8	— 15
6	1,9	+ 210	4,2	+ 160	3,1	+ 95	2,1	± 0
7	1,3	+ 100	3,1	+ 90	2,9	+ 80	2,5	+ 20
8	1,0	+ 60	2,7	+ 75	2,8	+ 75	2,8	+ 30

Um die erhaltenen Resultate deuten zu können, müssen wir auf den Zusammenhang der Nachwirkung mit der elektrischen Leitfähigkeit, wie er sich aus unserer Annahme ergibt, näher eingehen.

Durch die Deformation wird im Innern der Quarzplatte eine bestimmte Elektrizitätsmenge frei, die sich mit der gleich großen, auf der Oberfläche entstandenen, durch Leitung zu vereinigen sucht. Eine erhöhte Leitfähigkeit beschleunigt den Leitungsvorgang, erschöpft aber früher den Elektrizitätsvorrat, so daß nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Stromstärke kleiner wird, als in einer Platte mit kleinerer Leitfähigkeit. Nur im ersten Moment nach der Deformation ist die Spannungsverteilung in Platten verschiedener Leitfähigkeit immer die gleiche, so daß die erhöhte Leitfähigkeit voll zur Geltung kommen kann. Die augenblicklich vorhandene Elektrizitätsmenge bedingt die Größe der Nachwirkung, folglich entspricht der Stromstärke — die Geschwindigkeit der Nachwirkung. Wollen wir aus dieser Geschwindigkeit auf die Leitfähigkeit schließen, so müssen wir nach dem Gesagten den unmittelbar auf die Deformation folgenden Moment nehmen; als Maß für die Leitfähigkeit hätten wir die Tangente an die Nachwirkungskurve zur Zeit $t = 0$ zu betrachten. Bei dem verhältnismäßig langsamen Verlauf, mit dem wir zu tun haben, liefern die ersten Minuten auch noch ein brauchbares Maß,

Der Einfluß wird um so kleiner sein müssen, je spätere Zeiten wir vergleichen wollen; von einem Punkt an wird der Einfluß sogar seinen Sinn umkehren. Diese Umkehrung erfolgt um so früher je größer die Leitfähigkeit ist und deutet darauf hin, daß die Nachwirkung zum größten Teil abgelaufen ist.

Aus den Tabellen können wir noch ein wichtiges Ergebnis entnehmen: der Einfluß der Bestrahlung steigt langsam an und verschwindet ebenso langsam — 22 Stunden nach Entfernung des Radiums ist er auf $\frac{1}{4}$ gesunken, falls wir das Zeitintervall 5"—60" als Maß annehmen. Dieses langsame Verschwinden kann eventuell nicht der induzierten Radioaktivität zugeschrieben werden, da es auch bei einer zugeschmolzenen Glasröhre mit Radium, aus der keine radioaktive Emanation entweichen kann, beobachtet wurde. In dem Versuche 2 verdeckt das Anwachsen der Wirkung den auseinandergesetzten Einfluß der besseren Leitungsfähigkeit. Die Versuche 3, 4 und 5 zeigen dagegen deutlich die geforderten Eigenschaften. So ist im Versuche 5, der auch in der Kurve IV Fig. 4 aufgetragen ist, der Einfluß der Bestrahlung auf die Geschwindigkeit der Nachwirkung für Zeitintervalle:

5"—60"	1'—5'	5'—15'	15'—30'
+ 250 Proz.	+ 130 Proz.	+ 20 Proz.	— 50 Proz.

Er wird immer kleiner und kehrt dann um; der Umkehrpunkt liegt bei 10 Min., während er im Versuche 3, wo der Einfluß kleiner ist, bei 15 Min. und für eine noch kleinere Leitfähigkeit im Versuche 8 bei 20 Min. liegt. Nehmen wir die neue Tatsache des langsamen Anwachsens und Verschwindens der Wirkung hinzu, so werden die angeführten Beobachtungen durch den elektrischen Charakter der Nachwirkung in allen Einzelheiten erklärt.

Dieselbe Eigenschaft, die Nachwirkung zu beschleunigen, (die Leitfähigkeit zu vergrößern) besitzen auch X-Strahlen. Es wurde eine Siemenssche Röhre und ein Klingelfußscher 40 cm-Induktor mit Wehneltunterbrecher für die folgenden Versuche benutzt. Die Röhre war seitlich aufgestellt, so daß die Strahlen die Quarzplatte schräg von unten trafen. Vor Influenzelektrizität und Wärmestrahlung schützte ein Stanniolblatt.

Auch die Wirkung der X-Strahlen steigt allmählich an und verschwindet langsam. Die im folgenden mitgeteilte Beobachtungsreihe schließt sich unmittelbar an die früher angeführte an; sie beginnt 12 Stunden nach dem Versuch 8 der ersten Reihe

Zeit	9 Vor der Entlastung 1 Min. bestrahlt	10 Vor der Entlast. 2 Min. mit X-Strahlen bestr. Während des Vers. 60''—70''; 8'—3' 10''	11 Seit 12 Stunden nicht bestrahlt	12 1—2 Min. bestrahlt mit X-Strahlen	13 Seit 4,5 Stunden nicht bestrahlt	14 Seit 26 Stunden nicht bestrahlt	15 Seit 46 Stunden nicht bestrahlt
5''	1,2	0,7	0,7	0,6	1,0	0,4	1,1
30''	2,1	2,2	1,7	1,9	1,9	1,1	1,7
60''	2,6	3,0 } X 70'' 3,7	2,2	2,7	2,4	1,4	2,1
2'	3,2	4,8	2,75	3,5	3,0	1,8	2,5
3'	3,7	5,0 } X 3' 10'' 5,3	3,2	4,0	3,5	2,1	2,75
5'	4,4	5,95	3,8	4,8	4,2	2,7	3,2
8'	5,1	6,4	4,5	5,5	—	3,4	3,8
10'	5,5	6,6	4,9	5,9	—	3,7	4,1

Nr. des Versuches	5''—60''		5''—5'		1'—10'	
	Nachwirkung	Zuwachs in Proz. gegen Vers. 1	Nachwirkung	Zuwachs in Proz. gegen Vers. 1	Nachwirkung	Zuwachs in Proz. gegen Vers. 1
9	1,4	+ 110	3,2	+ 100	2,9	+ 80
(10)	2,3	+ 270	(5,25)	(+ 230)	(3,6)	(+ 120)
11	1,5	+ 120	3,1	+ 95	2,7	+ 70
12	2,1	+ 230	4,2	+ 160	3,2	+ 100
13	1,4	+ 100	3,2	+ 100	—	—
14	1,0	+ 60	2,3	+ 40	2,3	+ 40
15	1,0	+ 60	2,1	+ 30	2,0	+ 25

Aus diesen Beobachtungen sehen wir, daß das Verhalten der Nachwirkung gegen X-Strahlen dem gegen Radium völlig analog ist, daß aber ihrer größeren Intensität gemäß die gleiche Wirkung in viel kleineren Zeiten erreicht wird.

Eine ähnliche Wirkung kommt ferner dem Bogenlicht zu. Eine Handregulierungslampe wurde in 50 cm Entfernung aufgestellt, wobei die Platte schräg von oben beleuchtet war. Wegen der gleichzeitigen Erwärmung der Platte, welche bedeutende Fehler verursachen könnte, wurde 15 Minuten nach Ende der Belichtung beobachtet, so daß in der Beobachtung nur die Nachwirkung der durch Bestrahlung bewirkten Änderung zum Ausdruck kommt. Die Beobachtungsreihe schließt sich der vorigen an und beginnt 1,5 Stunden nach dem Versuch 15.

Zeit	16 10 Min. bestr. nach 15 Min.	17 3,5 St. nach der Bestrahlung	18 22 St. nach der Bestrahlung	19 20 Min. bestrahlt nach 15 Min.	20 18 St. nach der Bestrahlung	21 40 Min. bestrahlt. Im Weg der Str. ein Glastrog mit Wasser	22 15 St. nach der Bestrahlung	23 24 St. nach der Bestrahlung	24 20 Tage nach der Bestrahlung
5''	0,8	0,8	0,8	1,2	0,6	0,6	1,1	0,6	0,4
30''	1,4	1,4	1,2	2,1	1,1	1,1	1,5	1,1	0,7
60''	1,9	1,8	1,5	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8	1,0
2'	2,6	2,2	2,0	3,2	1,7	1,7	2,1	1,6	1,2
3'	3,1	2,5	2,2	3,8	2,0	2,0	2,8	1,8	1,8
5'	3,8	3,2	2,7	4,5	2,8	2,8	2,7	2,1	1,5
10'	4,8	—	3,4	5,6	3,1	—	3,4	2,8	2,0
15'	—	—	—	—	—	—	—	3,2	2,4
20'	—	—	—	—	—	—	—	3,5	2,6
30'	—	—	—	—	—	—	—	4,2	3,8
60'	—	—	—	—	—	—	—	—	4,3

In der Fig. 4 ist der Versuch 19 als Kurve III aufgetragen.

Die Nachwirkung für bestimmte Zeitintervalle und ihre Zuwachse gegen Versuch 1 sind in der folgenden Tabelle (p. 949) zusammengestellt.

Vergleichen wir noch den Versuch 23 mit dem Versuch 1; die Abweichungen übersteigen nicht 0,1 Streifen, die Platte ist folglich wieder in denselben Zustand zurückgekehrt; im Versuch 24 hat sie noch weiter abgenommen. Der Versuch 21, wo im Wege der Strahlen der Bogenlampe ein Glastrog mit 8 cm dicker Wasserschicht gebracht war, die die ultravioletten

Nr. des Versuchs	5''—60''		5''—5'		1'—10'	
	Nachwirkung	Zuwachs in Proz.	Nachwirkung	Zuwachs in Proz.	Nachwirkung	Zuwachs in Proz.
16	1,1	+ 80	3,0	+ 80	2,9	+ 75
17	1,0	+ 70	2,4	+ 50	—	—
18	0,7	+ 15	1,8	+ 15	1,9	+ 20
19	1,3	+ 110	3,3	+ 105	3,1	+ 95
20	0,7	+ 15	1,7	+ 5	1,8	+ 10
21	0,7	+ 15	1,7	+ 5	—	—
22	0,7	+ 15	1,6	± 0	1,6	± 0
23	0,7	+ 15	1,5	— 5	1,5	— 5
24	0,6	± 0	1,1	— 30	1,0	— 40

und ultraroten Strahlen absorbierten, zeigt, daß der sichtbare Teil des Spektrums dieser Wirkung nicht fähig ist. Bei der Beurteilung der Größe der Wirkung ist zu beachten, daß die Platte vollständig versilbert war. Da Silber für ultraviolette Strahlen durchlässig ist, könnte man die Unempfindlichkeit gegen sichtbare Strahlen der Absorption im Silber zuschreiben. Daß sichtbare Strahlen unwirksam sind, zeigt aber der folgende Versuch: Die Platte war mit einer dünnen, aber gut leitenden Chlorcalciumlösungsschicht bedeckt und durch von zwei Glasspiegeln reflektiertes Sonnenlicht belichtet. Der Versuch gehört einer viel späteren Zeit an.

Nr.		3''—5'	5'—10'	10'—15'
1	Seit 2 Wochen im Dunkeln	1,2	0,2	0,2
2	Sonnenlicht seit 10 Minuten	1,1	0,3	0,2
3	10 Stunden im Dunkeln	1,15	—	—

Nach Ausschluß der sichtbaren Strahlen kann der Einfluß der Bogenlampe noch durch ultraviolette oder auch durch ultrarote Strahlen und die damit verbundene Erwärmung bedingt gewesen sein. Um den Einfluß der ultravioletten Strahlen zuerst möglichst rein zu erhalten, wurde als Strahlungsquelle eine aus amorphem Quarz von W. Heräus hergestellte Quecksilberbogenlampe verwendet. Die Lampe wurde in einer Entfernung von 35 cm von der Quarzplatte aufgestellt, so daß die Strahlen die Platte schräg von unten trafen. Die mit der

Bestrahlung verbundene Erwärmung erzeugt eine thermische Deformation von ca. 1 Streifen, die so lange dauert, bis ein stationärer Zustand erreicht wird; wie besondere Versuche zeigten (vgl. auch p. 951), ist es schon nach ca. 1 Min. der Fall. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden, wurde eine Entlastung vorgenommen, erst nachdem die Bestrahlung 3 Min. dauerte. Die Platte war bei diesen Versuchen mit einer dünnen Schicht Chlorcalciumlösung überzogen.

	1	2	3	4
	18 Tagen nach der letzten Bestrahlung	Quecksilber- lampe	1 Stunde nach der Bestrahlung	24 Stunden nach der Bestrahlung
Nachwirkung in der Zeit 3''—5'	0,8	4,4	2,8	1,6
Zuwachs gegen Vers. 1 in Proz.	—	+ 450	+ 250	+ 100

Bei folgenden Versuchen war die Lampe in 50 cm Entfernung aufgestellt.

	5	6	7	8	9
	27 St. nach der Bestrahl.	Queck- silberlampe seit 2 Min.	Queck- silberlampe seit 50 Min.	30 Min. nach der Bestrahl.	63 St. nach der Bestrahl.
Nachwirkung in der Zeit 3''—5'	1,5	3,4	5,1	3,4	1,9
Zuwachs gegen Vers. 1 in Proz.	+ 90	+ 320	+ 540	+ 320	+ 140

Der Einfluß des Quecksilberlichtes ist noch größer als alle bisher untersuchten; er wächst mit der Dauer der Bestrahlung und verschwindet langsam im Dunkeln. Dieser Einfluß muß unzweifelhaft in erster Linie dem ultravioletten Licht zugeschrieben werden. Die Wärmestrahlung war so schwach, daß ein neben der Platte hängendes Thermometer erst nach einer einstündigen Bestrahlung eine Temperaturerhöhung von 1,4° zeigte.

Ob trotzdem auch Wärmestrahlung allein eine ähnliche Wirkung haben kann, wurde in folgender Weise untersucht: An Stelle der Quecksilberlampe wurde ein brennendes Gasofenrohr mit 30 Öffnungen aufgestellt, das die Platte auch ganz bedeutend erwärmte. Es zeigte sich auch hier eine, wenn auch nicht sehr große, Beschleunigung der Nachwirkung; auch dieser Einfluß verschwindet nicht sofort nachdem die Platte ihre frühere Temperatur angenommen hat.

Bei diesen Versuchen ist aber der durch ungleichmäßige Erwärmung hervorgerufene Fehler besonders groß. Am Anfang und Ende jeder Bestrahlung entsteht eine von der Nachwirkung unabhängige thermische Deformation, die von dieser abgezogen bez. hinzugefügt werden muß. In der folgenden Tabelle (p. 952) tritt dieser Fehler so gesetzmäßig auf, daß eine Korrektur ohne Bedenken zugelassen werden kann. Wir sehen, daß ein neues dynamisches Gleichgewicht schon nach 1,5 Min. erreicht ist und die Korrektur für diese Zwischenzeit $3,0 \pm 0,1$ Streifen beträgt. Der durch langsame Erwärmung des Apparates als ganzes erzeugte Fehler ist dagegen unbedeutend.

Dieser Versuch wurde an einer anderen, als „Piezoelektrische Quarzplatte II“ bezeichneten Platte ausgeführt. Der Biegungspeil betrug ca. 1220 Streifen. Die Platte war mit einer Chlorcalciumlösungsschicht bedeckt.

Für das Intervall 3"—5' beträgt die Streifenverschiebung 5,6 Streifen; die anzubringende Korrektur ist $-2,3$. Es bleibt noch eine Nachwirkung von 3,3 Streifen, während sie vor der Bestrahlung 2,0 Streifen war. Das ist eine Vermehrung um 65 Proz. Die Platte wurde darauf belastet, noch 30 Min. bestrahlt und 40 Min. später wieder untersucht. Die entsprechende Nachwirkung war 2,5 Streifen (um $+25$ Proz. mehr); nach weiteren 20 Stunden war sie nur noch 2,2 ($+10$ Proz. gegen die Nachwirkung vor der Bestrahlung).

Es wurde noch die Frage aufgeworfen, ob die besonders intensiv wirkenden ultravioletten Strahlen im Quarz stark absorbiert werden. Es zeigte sich aber, daß eine in den Weg der Strahlen gebrachte 18 mm dicke Quarzschicht den Einfluß auf die Nachwirkung nicht wesentlich verminderte. Es ist außerdem zu bedenken, daß das Licht der Quecksilberbogen-

Piezoelektrische Quarzplatte II.
(Biegungspfeil 1220 Streifen.)

Zeit	Zahl der Streifen		Zeit	Zahl der Streifen	
Das Gasrohr 10 Sek. vor der Entlastung angezündet			25' 10"	6,8	
			20"	6,2	
3"	0,1	Bestrahlung	30"	5,7	
30"	2,3		26' 00"	4,8	
60"	3,4		30"	4,8	
2'	4,6		27'	4,9	
3'	5,2		28'	5,0	
5'	5,7	Ausgelöscht	30'	5,8	
5' 10"	4,9		35'	6,0	
20"	4,4		40'	6,4	
30"	4,0		45'	7,0	
40"	3,6		45' 10"	7,8	Angezündet
50"	3,3		30"	8,7	
6' 00"	3,0		46' 00"	9,7	
30"	2,8		30"	10,1	Bestrahlung
7'	2,85		47'	10,4	
8'	3,0		48'	10,8	
10'	3,3		50'	10,7	
14'	3,9		55'	10,3	
14' 10"	4,6	Gasrohr angezündet	57'	10,0	
20"	5,1		60'	9,8	Ausgelöscht
30"	5,6		60' 10"	9,2	
15' 00"	6,5	Bestrahlung	30"	8,0	
30"	7,0		61' 00"	7,0	
16'	7,3		30"	6,8	
18'	7,9		63'	6,9	
20'	7,9		65'	7,2	
25'	7,6	Ausgelöscht	70'	7,9	

lampe eine dünne Wand aus amorphem Quarz durchsetzen muß, bevor es die Platte trifft.

Um sich zu überzeugen, daß die an der „piezoelektrischen Platte I“ gemachten Erfahrungen nicht Eigenschaft speziell dieser Platte waren, wurde noch eine zweite gleich orientierte Platte in gleicher Weise behandelt. Sie zeigte auch genau dasselbe Verhalten.

Bei einem Biegungspfeil von ca. 800 Streifen wurde für die noch niemals bestrahlte Platte II eine Nachwirkung von ca. 0,4 Streifen im Zeitintervall 1"—10' beobachtet. Nachdem

die Platte während 30 Stunden der Strahlung eines in eine Röhre eingeschmolzenen Präparates von 15 mg. Radiumbromid ausgesetzt gewesen war, stieg die Nachwirkung für dasselbe Zeitintervall auf 4,5 Streifen, d. h. mehr als um das Zehnfache. Auch da wächst der Einfluß mit der Dauer der Bestrahlung, wie z. B. aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

	Ein Monat nachd. letzten Bestrahlung	Radium seit 5 Min.	Radium seit 40 Min.	Radium seit 12 St.
Nachwirkung 5"—5'	1,0	1,15	1,5	2,8
Zuwachs gegen 1) in Proz.	—	+ 15	+ 50	+ 180

X-Strahlen, deren Intensität aber viel schwächer war, als in den an der Platte I gemachten Versuchen, erhöhten, nachdem sie ca. 30 Min. die Platte II durchsetzten, die Nachwirkung für das Zeitintervall 3"—5' von 2,0 auf 4,0 Streifen.

Die Quecksilberbogenlampe (ultraviolette Licht) erhöhte die entsprechende Nachwirkung von 1,2 auf 3,6 Streifen.

Dagegen blieb die Platte II, wie die Platte I ganz unempfindlich gegen Sonnenlicht, das auch nach 30 Min. den Verlauf der Nachwirkung nicht merklich beeinflusste.¹⁾

In den ionisierenden Strahlen haben wir somit ein Mittel, die Nachwirkung in piezoelektrischen Quarzplatten stark zu beschleunigen und infolgedessen auch genauer zu messen. Das gibt uns zugleich die Möglichkeit, die für die Art der Nachwirkung so wichtige Frage nach dem Einfluß einer leitenden Oberflächenschicht mit besserem Erfolge zu lösen. In Platten, deren Leitfähigkeit künstlich erhöht wurde, zeigte sich in der Tat ein unverkennbarer Einfluß einer solchen Schicht auf den Verlauf der Nachwirkung in dem aus der gemachten Annahme sich ergebenden Sinne. Eine äußere Leitung eröffnet danach für den elektrischen Ausgleich einen neuen Weg parallel der

1) Bei den beiden letzten Strahlungsarten war die Platte mit einer Schicht Chlorcalciumlösung bedeckt; bei Bestrahlungsversuchen mit Röntgen X-Strahlen war ihre Oberfläche rein. Die Bedeutung einer solchen Schicht wird aus dem Folgenden ersichtlich.

optischen Achse. Die in folgender Tabelle zusammengestellte Beobachtungsreihe läßt erkennen, daß der durch Bestrahlung beschleunigte Ausgleich zum größten Teil diesen Weg geht. Fehlt eine äußere Leitung, so verläuft die Nachwirkung auch kurz nach einer Bestrahlung ebenso langsam wie vorher; von einem Einfluß der vorangegangenen Bestrahlung ist nichts zu merken; er tritt aber sofort zutage, sobald die äußere Leitung auf irgend eine Weise ermöglicht wird (durch eine gut leitende Oberflächenschicht oder auch durch ionisierte Luft).

Piezoelektrische Quarzplatte II.
(Biegungspeil 1200 Streifen.)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Zeit	Reine Oberfläche		Mit Schwefelsäure bestrichen		Reine Oberfläche			
					Radium seit 1 Minute	Radium seit 10 Stund.	Radium seit 17 Stund.	
3"	0,9	0,55	0,4	0,2	0,65	0,3	0,3	0,8
30"	1,2	0,85	0,8	0,6	0,0	0,65	1,1	1,6
60"	1,35	1,0	0,9	0,75	1,1	0,8	1,35	2,0
2'	1,5	1,15	1,05	0,9	1,25	1,0	1,9	2,65
5'	1,75	1,45	1,35	1,1	1,5	1,2	2,8	3,6
Nachw. 3"—5'	0,85	0,9	0,95	0,9	0,85	0,9	2,5	2,8

	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Zeit	Reine Oberfläche				Schwefel-säure	Reine Oberfläche				Phosphor-säure
	X-Strahlen seit 30 Min. Nicht bestr. (u. 90 Min. Bestrahlung)	Radium seit 1 Min. 1 Stunde nicht bestr.	1,5 Stunde nicht bestr.	2 Stunden nicht bestr.	Radium seit 1 Min. Radium seit 10 St. 1 Min. nicht bestrahlt	nicht bestrahlt				
3"	0,2	0,1	0,7	0,7	0,9	0,9	0,1	0,5	0,1	0,0
30"	1,4	0,4	1,3	1,0	1,8	1,2	0,7	1,2	0,5	0,8
60"	2,0	0,6	1,85	1,15	2,2	1,4	1,1	1,6	0,6	1,3
2'	2,8	0,8	2,6	1,35	2,9	1,6	1,65	2,2	0,8	1,9
5'	4,2	1,2	4,0	1,8	3,9	2,0	2,6	3,4	1,1	2,8
Nachw. 3"—5'	4,0	1,1	3,3	1,1	3,0	1,1	2,5	2,9	1,0	2,8

Aus der Tabelle ergibt sich noch der Schluß, daß die Bestrahlung in erster Linie der Leitung in der Richtung der kristallographischen Hauptachse zugunsten kommt und bringt sie somit auch bei der Nachwirkung in den Vordergrund. Nur bei Platten, die noch niemals oder seit langer Zeit nicht mehr bestrahlt waren, wird die Nachwirkung auch in Anwesenheit einer äußeren Leitung durch eine Leitung in der Dickenrichtung bedingt.

Sehr deutlich tritt die Bedeutung einer äußeren Leitung in den beiden folgenden Versuchen hervor. Die Oberfläche war in beiden Fällen rein; die äußere Leitung war im ersten Falle nur während der Bestrahlung durch ionisierte Luft möglich, im zweiten war die Luft auch nach Aufhören einer Bestrahlung mit X-Strahlen durch ein Radiumpräparat schwach ionisiert, doch so, daß die Platte vor direkten Radiumstrahlen geschützt war. Zu Anfang jedes Versuches war die Platte schon 30 Min. X-Strahlen ausgesetzt und besitzt folglich eine große Leitfähigkeit. Die X-Strahlen waren im ersten Falle viel intensiver als im zweiten.

Piezoelektrische Quarzplatte II.

(Biegungspfeil 1250 Streifen.)

T		I. Versuch	II. Versuch
3"	0,2	Bestrahlt mit X-Strahlen	0,6
30"	1,4		1,2
60"	2,0		1,7
2'	2,8		2,3
3'	3,3		2,8
5'	4,2		3,4
Nachwirkung 3"—5'		4,0	2,8
6'	4,3	Nicht bestrahlt	3,6
8'	4,35		3,9
10'	4,4		4,1
Nachwirkung 5"—10'		0,2	0,7

<i>T</i>	I. Versuch		II. Versuch	
11'	5,0	} Bestrahlt	4,3	} Bestrahlt
13'	5,6		4,8	
15'	6,1		5,1	
Nachwirkung 10'—15'	1,7		1,0	
16'	6,1	} Nicht bestrahlt	5,15	} Nicht bestrahlt
18'	6,2		5,3	
20'	6,25		5,45	
Nachwirkung 15'—20'	0,15		0,35	
21'	6,45	} Bestrahlt	5,6	} Bestrahlt
23'	6,8		5,9	
25'	7,2		6,1	
Nachwirkung 20'—25'	0,95		0,65	
26'	—	} Nicht bestrahlt	6,2	} Nicht bestrahlt
28'	7,2		6,3	
30'	7,3		6,4	
Nachwirkung 25'—30'	0,1		0,3	
31'	7,5	} Bestrahlt	6,5	} Bestrahlt
33'	7,9		6,75	
35'	8,25		6,9	
Nachwirkung 30'—35'	0,95		0,5	
36'	—	} Nicht bestrahlt	6,95	} Nicht bestrahlt
40'	8,4		7,1	
Nachwirkung 35'—40'	0,15		0,2	
41'	8,6	} Bestrahlt	7,2	} Bestrahlt
45'	9,1		7,45	
Nachwirkung 40'—45'	0,7		0,35	
45'—50'	Nicht bestrahlt	0,1	Nicht bestrahlt	0,2
50'—55'	Nicht bestrahlt	0,1	Nicht bestrahlt	0,2
55'—60'	Nicht bestrahlt	0,05	Bestrahlt	0,35
60'—65'	Bestrahlt	0,75	} Nicht bestrahlt	0,7
65'—75'	Nicht bestrahlt	0,2		
75'—80'	Bestrahlt	0,15		

<i>T</i>	I. Versuch		II. Versuch	
80'—90'	Nicht bestrahlt	0,05	Nicht bestrahlt	0,3
90'—95'	Bestrahlt	0,1	Bestrahlt	0,15
95'—100'	Nicht bestrahlt	0,1		
100'—105'	Bestrahlt	0,05		
105'—115'	Nicht bestrahlt	0,05		

Bei näherer Betrachtung des ersten Versuches fällt eine Eigentümlichkeit auf: Am Anfang jeder Bestrahlung ist die Geschwindigkeit der Nachwirkung abnorm groß; sie ist sogar größer, als am Ende der vorhergegangenen, so z. B. für die Zeit 10'—11'; besonders rasch verläuft die Nachwirkung nach einer längeren Pause, so für das Zeitintervall 60'—65'. Wir können das in folgenderweise leicht erklären. Während einer Bestrahlung fließt die die Nachwirkung erzeugende elektrische Strömung aus dem Innern der Quarzplatte zu ihren schmalen Seitenflächen um von da aus durch ionisierte Luft zu den breiten Flächen zu gelangen. In der Breitenrichtung stellt sich ein Potentialabfall her, der während einer Pause wieder ausgeglichen wird. Bei der nächsten Bestrahlung liegen die Verhältnisse für die Strömung wieder günstiger, die Nachwirkung wird beschleunigt.

Der Versuch I ist für uns noch in einer anderen Richtung besonders wichtig. Der Verlauf der Nachwirkung in den letzten 40 Min. zeigt, daß sie fast vollständig abgelaufen ist; auch bei intensiver Bestrahlung verläuft sie so langsam, daß sie kaum noch beobachtet werden kann. Die gesamte im Verlauf von 2 Stunden beobachtete Nachwirkung war 10,6 Streifen. Die für die ersten 3 Sek. extrapolierten 0,3 Streifen müssen noch hinzugefügt werden. Wir erhalten dann 10,9 Streifen, während die theoretisch berechnete, sekundäre, elektrische Deformation 11,3 Streifen beträgt. Die Übereinstimmung ist jedenfalls bemerkenswert.

Die im vorigen festgestellte Bedeutung einer Oberflächenleitung führt noch zu der Frage nach den Teilen der Oberfläche, die dabei in Betracht kommen. Es zeigte sich, daß die Nachwirkung ihren vollen Wert nur dann erreicht, wenn sowohl die schmalen, wie auch die breiten Flächen leitend sind; die ersteren oder die letzteren allein beeinflussen den Verlauf der Nachwirkung nur sehr wenig. Dabei kommt nur

der mitten zwischen den Schneiden liegende Teil der Quarzplatte in Frage, der am meisten deformiert wird. Auch das steht im vollen Einklang mit der gemachten Annahme.

Alle bisher mitgeteilten Versuche beziehen sich auf eine Entlastungsnachwirkung. Einige Belastungsversuche ergaben eine mit dieser gut übereinstimmende Nachwirkung.

Die in den Tabellen zusammengestellten Beobachtungen wurden bei verschiedener Temperatur ($17-20^{\circ}$ C.) und verschiedener Belastungsdauer (1,5—40 Stunden) vorgenommen. Da wir es hier mit einer von der elastischen Nachwirkung abweichenden Erscheinung zu tun haben, haben wir auch den Einfluß dieser beiden Faktoren einer besonderen Untersuchung zu unterziehen. Um gut meßbare Werte der Nachwirkung zu erhalten, mußten Platten mit erhöhter Leitfähigkeit genommen werden. Der durch die zeitliche Abnahme dieser Leitfähigkeit bedingte Fehler wurde dadurch vermindert, daß die Versuche lange Zeit nach einer Bestrahlung begannen; der Zustand war dann nahezu stationär. Die im folgenden wiedergegebene Beobachtungsreihe dauerte 16 Stunden. Während jedes einzelnen Versuches blieben die Temperaturschwankungen innerhalb $0,5$ Grad. Der besseren Übersicht wegen ist die Stellung der Streifen zurzeit $9''$ gleich 0 gesetzt.

Piezoelektrische Quarzplatte II.
(Biegungspfeil 1250 Streifen. Oberfläche mit CaCl_2 bedeckt.)

	1	2	3	4
	$t = 18,6^{\circ}$ C.	$t = 25,1^{\circ}$ C.	$t = 9,2^{\circ}$ C.	$t = 17,1^{\circ}$ C.
$3''$	0,0	0,0	0,0	0,0
$30''$	0,8	0,95	0,8	0,6
$60''$	1,15	1,3	1,0	0,9
$2'$	1,5	1,7	1,3	1,3
$3'$	1,75	2,05	1,5	1,4
$5'$	2,1	2,5	1,8	1,8
$10'$	2,65	3,2	2,1	2,2
$15'$	2,9	3,6	2,3	2,6
$20'$	3,1	3,9	2,5	2,9
$30'$	3,5	4,3	2,75	3,3

Die Geschwindigkeit der Nachwirkung steigt (wie auch die Leitfähigkeit) mit steigender Temperatur. Zu quantita-

tiven Schlüssen sind diese Versuche nicht verwendbar, da, wie wir schon gesehen haben (vgl. p. 951), die einer tieferen Temperatur entsprechende Nachwirkung sich nach einer Erwärmung äußerst langsam einstellt.

Was den Einfluß der Belastungsdauer betrifft, so zeigte sich, daß er durch das Superpositionsprinzip mit genügender Genauigkeit dargestellt werden kann. Man hat von der Entlastungsnachwirkung die Belastungsnachwirkung abzuziehen, die zu dieser Zeit bestehen würde, wenn sie ungehindert weiter laufen könnte. In folgender Tabelle sind neben den beobachteten (zurzeit 3'' gleich 0 gesetzt) die aus dem Versuch 5 nach dem Superpositionsprinzip berechneten Werte zusammengestellt. Zu Anfang der Versuchsreihe war die Platte seit einigen Tagen nicht mehr bestrahlt und seit 11 Stunden unbelastet.

Piezoelektrische Quarzplatte II.

(Oberfläche mit einer Chlorcalciumlösungsschicht bedeckt.)

Belast.- Dauer	1		2		3		4		5
	15 Sek.		1 Min.		5 Min.		20 Min.		3 St.
Zeit	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
3''	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15''	0,2	0,2	0,35	0,35	0,35	0,4	0,4	0,4	0,4
30''	0,3	0,25	0,45	0,45	0,5	0,55	0,6	0,6	0,6
60''	0,35	0,35	0,55	0,55	0,7	0,8	0,85	0,85	0,9
2'	0,4	0,35	0,7	0,65	0,95	1,0	1,15	1,15	1,2
3'	0,45	0,4	0,8	0,75	1,1	1,15	1,35	1,3	1,4
5'	0,45	0,4	0,9	0,85	1,2	1,4	1,6	1,6	1,8
7'	—	—	—	—	1,25	1,4	1,7	1,7	1,95
10'	—	—	—	—	1,35	1,45	1,8	1,8	2,2
12'	—	—	—	—	—	—	1,85	1,9	2,35
15'	—	—	—	—	1,4	1,5	1,95	2,0	2,6
20'	—	—	—	—	—	—	2,05	—	2,9
25'	—	—	—	—	—	—	—	—	3,1
30'	—	—	—	—	—	—	2,2	—	3,3

Die folgenden Versuche unterscheiden sich dadurch, daß der stationäre Zustand während einer schon 10 Stunden dauernden Radiumbestrahlung benutzt wurde.

Piezoelektrische Quarzplatte II.

1			2
Belast.- Dauer	5 Minuten		2 Stunden
	Zeit	beob.	ber.
3"	0,0	0,0	0,0
30"	0,8	0,8	0,9
60"	1,2	1,15	1,4
2'	1,7	1,6	2,0
3'	—	—	2,4
5'	—	—	3,0

Wird die Entlastung zu einer Zeit vorgenommen, wo die Belastungsnachwirkung unmerklich geworden ist, so darf man die Belastungsdauer als unendlich lang ansehen. Für Platten mit erhöhter Leitfähigkeit ist es praktisch schon nach 30 Min. der Fall.

Quarzplatte I.

Oberfläche	Feucht		Rein	
Belastungs- dauer	1,5 Stunden	10 Stunden	5 Stunden	10 Stunden
3''	0,0	0,0	0,0	0,0
30''	0,2	0,2	0,1	0,1
60''	0,3	0,3	0,15	0,2
2'	0,45	0,5	0,2	0,25
5'	0,7	0,8	0,35	0,3

Quarzplatte II.

Oberfläche	Feucht		Rein	
Belastungs- dauer	1 Stunde	15 Stunden	1 Stunde	4,5 Stunden
3"	0,0	0,0	0,0	0,0
30"	0,2	0,2	0,1	0,1
60"	0,3	0,25	0,1	0,1
2'	—	—	—	—
5'	0,5	0,5	0,15	0,15

Auch für eine Platte mit langsam verlaufender Nachwirkung dürfen wir, wie aus vorstehenden Tabellen zu ersehen

ist, für die Nachwirkung in der ersten Minute eine Belastungsdauer von 1 Stunde schon als genügend ansehen.

Der beobachtete Einfluß der Belastungsdauer ist vom angenommenen Standpunkte leicht verständlich. Bei einer Entlastung superponiert sich die durch Deformation entwickelte Elektrizität der noch zurückgebliebenen Belastungselektrizität vom entgegengesetzten Vorzeichen. Die Potentialdifferenzen sind umso größer, je mehr sich die früheren ausgeglichen haben; in erster Annäherung kann auch die elektrische Strömung aus dem Superpositionsprinzip abgeleitet werden.

Wir müssen noch einen Einwand erwähnen, der gegen die Bestrahlungsversuche erhoben werden kann. Außer dem Einfluß auf die Nachwirkung durch Vergrößerung der Leitfähigkeit kann eine Bestrahlung noch eine direkte Biegung der Quarzplatte erzeugen, indem sie im Inneren Kathodenstrahlen auslöst, die eine positive räumliche Ladung zurücklassen, was nach dem früheren eine Biegung der piezoelektrischen Quarzplatte zur Folge haben muß. Außerdem muß am Anfang und Ende jeder Bestrahlung ein thermischer Fehler berücksichtigt werden, besonders bei Radium, da ein anders temperierter Körper in die unmittelbare Nähe der Platte gebracht wird. Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Bestrahlung auf eine gar nicht belastete Quarzplatte hat. Dieser Einfluß war aber so klein, daß er kaum den möglichen thermischen Fehler überstieg; eine Biegung durch innere Ladung konnte nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden. Die Versuche zeigten aber, daß diese Fehler im ganzen kleiner als 0,2 Streifen in 10 Min. sind.

Die ionisierenden Strahlen beschleunigen den Verlauf der Nachwirkung; nach der Bestrahlung nähert sich die Quarzplatte asymptotisch in bezug auf den Verlauf der Nachwirkung dem früheren Zustand; es bleibt aber eine Veränderung zurück, die in einer verminderten Empfindlichkeit gegen neue Bestrahlung ihren Ausdruck findet. Mit Sicherheit ist diese Ermüdung nach längerer Bestrahlung mit ultravioletttem Licht (Quecksilberbogenlampe) festgestellt worden und zwar sowohl bei der Platte I, wie bei der Platte II.

Piezoelektrische Quarzplatte I.

	Erste Bestrahlung		Zweite Bestrahlung		Dritte Bestrahlung	
	Vor der Bestrahlung	Quecksilberlampe in 35 cm Entf. seit 3 Min.	Vor der Bestrahlung	Quecksilberlampe in 50 cm Entf. seit 3 Min.	Vor der Bestrahlung	Quecksilberlampe in 50 cm Entf. seit 3 Min.
Nachw. 3"—5'	0,8	4,4	1,5	3,4	2,0	2,8

Noch weiter kann man denselben Prozeß bei der Platte II verfolgen. Die erste Bestrahlung mit der Quecksilberlampe erhöhte sofort die Nachwirkung für das Zeitintervall 3"—5' von 1,15 auf 3,8 Streifen. Nachdem die Platte inzwischen einige Stunden dem ultravioletten Licht ausgesetzt war ist der Einfluß des Quecksilberlichtes viel geringer geworden, wie es die folgende Tabelle deutlich zeigt.

Piezoelektrische Quarzplatte II.

(Nach stundenlanger Bestrahlung.)

Mit einer Chlorkalciumlösungsschicht bedeckt.

	1	2	3	4	5	6	7	8
	Vor der neuen Bestrahl.	Quecksilberl. seit 3 Min.	Quecksilberl. a. 10 Min.	Bestrahlt seit 1 Stunde	1,5 St. nach der Bestrahl.	5 St. nach der Bestrahl.	Quecksilberl. a. 3 Min.	Bestrahlt seit 1 Stunde
Nachw. 3"—5'	1,6	2,0	2,6	3,2	2,6	2,1	2,4	3,4

Eine kurzdauernde Bestrahlung hat jetzt die Nachwirkung viel weniger verändert als im Anfang; erst nach einstündiger Bestrahlung wird eine Nachwirkung erreicht, die bei der ersten Bestrahlung nach wenigen Minuten erzeugt war. Folgende Tabelle, die eine Fortsetzung derselben Beobachtungsreihe bildet, bringt die Unempfindlichkeit gegen X-Strahlen zum Ausdruck. Bei einem früheren Versuch erhöhten X-Strahlen in 30 Min. die Nachwirkung für die Zeit 3"—5' nach der Entlastung von 2,0 auf 4,0 Streifen. Die Intensität der bei folgenden Versuchen verwendeten X-Strahlen war nach

einer Messung des Hrn. Dr. Angerer im hiesigen Institut 20 mal größer, als früher; der Einfluß auf die Nachwirkung war aber kleiner.

	9	10	11	12	13
	2,5 Stunden nach der Bestrahlung	X-Strahlen seit 10 Sek.	X-Strahlen seit 30 Min.	X-Strahlen seit 45 Min.	9 Stunden nach der Bestrahlung
Nachw. 3"—5'	2,3	2,5	3,3	3,8	2,5

Jetzt haben die intensiven Strahlen in 30 Min. die Nachwirkung von 2,3 auf 3,3 erhöht.

Die Unempfindlichkeit hat aber den Betrag der Nachwirkung nicht verändert, da sowohl die piezoelektrische, wie auch die Dielektrizitätskonstante auch bei einer ganz unempfindlichen Platte dieselben Werte ergaben, wie sie für „den“ Quarz von J. Curie¹⁾ gefunden wurden.

Es ist mir nicht gelungen, eine verminderte Empfindlichkeit wieder zu vergrößern. Eine Bestrahlung mit Radium ruft im Quarz bekanntlich eine dunkle Färbung hervor, die bei hohen Temperaturen rasch verschwindet; die Unempfindlichkeit bleibt dagegen auch nach einer starken Erhitzung bestehen. So wurde die Platte II auf 350° erhitzt und mehrere Stunden hindurch bei über 200° C. gehalten; ein vorhandener Radiumfleck ist dabei spurlos verschwunden, die Empfindlichkeit ist eher noch weiter zurückgegangen.

Wird die Quarzplatte auf den Lagerschneiden umgedreht so wechselt das Vorzeichen der bei der Biegung entstehenden Elektrizität. Die Platte ist dabei für beide Vorzeichen gleich unempfindlich.

Durch fortgesetzte Behandlung mit ultravioletttem Licht hat die Empfindlichkeit der Platte II noch weiter abgenommen. Ein Vergleich der in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche mit den früher angeführten zeigt den

1) J. Curie, Ann. de chim. et phys. (3) 17. p. 385—434. 1889.

Grad der Unempfindlichkeit, in den diese Platte schließlich versetzt wurde.

Piezoelektrische Quarzplatte II.

	Reine Oberfläche	Oberfläche mit Cl_2Ca bedeckt					
	Nicht bestrahlt	Nicht bestrahlt	Quecksilberl. s. 3 Min.	Quecksilberl. s. 20 Min.	3 Stunden nach der Bestrahl.	18 St. nach der Bestrahl.	Quecksilberl. seit 1 St.
Nachw. 3''—5'	0,15	0,7	0,7	1,1	1,0	0,8	1,0

Auch nach sechs Monaten war die Platte noch ebenso wenig empfindlich.

b) Elektrische Leitfähigkeit.

Die an piezoelektrischen Quarzplatten beobachtete Nachwirkung haben wir durch Ableitung der bei der Deformation entstandenen Elektrizität zu erklären gesucht. Die Eigenschaften der Leitfähigkeit, die aus der Nachwirkungsuntersuchung gefolgert wurden, können wir folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Leitfähigkeit des Quarzes ist sehr klein.
2. In der Richtung der optischen Achse ist sie viel größer als senkrecht zu ihr.
3. Sie wird bedeutend vergrößert bei Bestrahlung mit Radium-, X-Strahlen und ultraviolettem Licht und durch Temperaturerhöhung.
4. Mit der Dauer der Bestrahlung wächst die Leitfähigkeit und verschwindet nach einer Unterbrechung der Bestrahlung allmählich im Verlaufe von vielen Tagen.
5. Nach einer langdauernden Bestrahlung mit ultraviolettem Licht vermindert sich die Empfindlichkeit gegen eine neue Bestrahlung.
6. Der Einfluß auf die Leitfähigkeit parallel zur Achse ist größer als auf die an sich kleine Leitfähigkeit senkrecht zur Hauptachse.

Die beiden ersten Eigenschaften sind aus der Untersuchung von J. Curie ¹⁾ bekannt; für die Leitfähigkeit des Quarzes bezogen auf Quecksilber erhielt er: in der Hauptachse $8 \cdot 10^{-19}$, senkrecht zur Hauptachse $3 \cdot 10^{-21}$. ²⁾

Die vier letzten Folgerungen sind dagegen zunächst willkürliche Annahmen, die noch einer experimentellen Bestätigung bedürfen. Für unseren Zweck genügt es an dieser Stelle ³⁾ eine Vergrößerung der Leitfähigkeit kurze Zeit *nach* einer Bestrahlung nachzuweisen. Wir vermeiden dann manchen Fehler, der *während* der Bestrahlung durch leitende Luft verursacht wird.

Die Methode zur Untersuchung der Elektrizitätsleitung bestand im folgenden: an eine senkrecht zu der gewünschten kristallographischen Richtung ausgeschnittene Quarzplatte wurden zwei Stanniolkreise (Fig. 5) mit flüssigem Gummiarabicum befestigt. Durch einen zur Isolation freigelassenen Ring getrennt, wurde der übrige Teil der Platte auch mit Stanniol belegt und zur Erde abgeleitet. Die eine Kreisbelegung wurde mit einem Thomsons-Elektrometer verbunden und für gewöhnlich zur Erde abgeleitet, die andere konnte zu einem bestimmten Zeitmoment mit einer Hochspannungsbatterie verbunden werden. Wird dann auf der anderen Seite die Erdleitung abgehoben, so fließt Elektrizität von der Batterie durch die Platte zu dem mit ihr verbundenen Quadrantenpaar. Aus dem Zuwachs des Potentials und der bekannten Kapazität des Systems bestimmt sich die pro Zeiteinheit zufließende Elektrizitätsmenge, und dann aus dieser, der Potentialdifferenz, dem Querschnitt und Abstand beider Belegungen die spezifische Leitfähigkeit in der Richtung der Strömung.



Fig. 5.

Die so berechnete Leitfähigkeit nimmt mit der Ladungsdauer ab. Wird zu einem späteren Zeitmoment die geladene

1) J. Curie, Ann. de chimie et physique (3) 18. p. 203—269.

2) Unter Leitfähigkeit ist hier nach Curie die Leitfähigkeit 1 Min. nach dem Stromschluß verstanden.

3) Eine ausführliche Untersuchung der Elektrizitätsleitung in Kristallen erscheint demnächst. Es wird da auch eine genauere Beschreibung und Begründung der Methode gegeben.

Fläche wieder zur Erde abgeleitet, so entsteht auf der anderen Seite ein dauernder Zufluß der entgegengesetzten Elektrizität, der allmählich verschwindet. Die Platte verhält sich wie ein mit galvanischer Polarisation behaftetes Medium, nur daß, im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten, die elektromotorische Kraft der Polarisation langsam wächst und viel größere Werte erreicht. Schreiben wir die Abnahme der Stromstärke der ansteigenden Gegenspannung zu, dann haben wir die Leitfähigkeit aus der Stromstärke zurzeit $t = 0$ zu berechnen, denn nur dann ist die Potentialdifferenz der angelegten Spannung gleich. Von den beobachteten Elektrizitätsmengen sind dann die ersten für die Leitung am meisten charakteristisch.

Zur Bestimmung der Stromstärke wurde die mit dem Elektrometer verbundene Belegung zu einem bestimmten Moment auf 15 Sek. isoliert und der Ausschlag des Elektrometers nach dieser Zeit bestimmt, dann wurde sie wieder zur Erde abgeleitet. Die höchste dabei auftretende Spannung lag unterhalb 1,5 Volt, während die andere Belegung auf einem Potential von 40—200 Volt gehalten wurde, so daß die Potentialdifferenz als konstant betrachtet werden kann. Bezeichnen wir sie mit V , den Ausschlag des Elektrometers in 15 Sek. A , die Empfindlichkeit des Elektrometers N Skt. pro 1 Volt, die Kapazität des Systems C cm, den Flächeninhalt der Belegungen F cm², und ihren Abstand D , dann berechnet sich die spezifische Leitfähigkeit in der Dickenrichtung

$$\lambda = \frac{1}{9} \cdot 10^{-11} \frac{C \cdot A \cdot D}{15 \cdot N \cdot V \cdot F}.$$

Für $C = 180$ cm und $N = 170$ folgt:

$$\lambda = 0,8 \cdot 10^{-13} \frac{A \cdot D}{V \cdot F} \frac{1}{\text{Ohm}},$$

oder bezogen auf Quecksilber

$$l = 0,76 \cdot 10^{-17} \frac{A \cdot D}{V \cdot F}.$$

Für Leitfähigkeiten über 10^{-17} wurde noch ein Luftkondensator mit 0,0147 Mikrof. = 13230 cm Kapazität angeschaltet, wodurch die Empfindlichkeit im Verhältnis

$$\frac{13410}{180} = 74,3$$

verringert wird.

In einigen Fällen wurde auch die Isolationsdauer vermindert. Die Reduktion auf normale Verhältnisse geschieht nach der einfachen Proportionalitätsregel.

Für die Untersuchung der Leitfähigkeit in der Richtung der Hauptachse wurden zwei Platten, die Quarzplatten \perp zur Achse I und II benutzt. In folgenden Tabellen, die einige dieser Beobachtungen darstellen, gibt die erste Kolumne die Zeit an, zu der das Elektrometer isoliert wurde vom Moment der Ladung gerechnet; die anderen den Ausschlag des Elektrometers in 15 Sek. Die mit Stanniol belegte Fläche war 2 cm², die Dicke der Platte 2 mm.

Quarzplatte \perp zur Achse I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	
	Vor d. Bestr.	5 Min. mit X-Strahlen bestrahlt			noch 5 Min. bestrahlt			10 Min. mit X-Str. bestr.	
		5 Min. nach der Bestr.	1 St. nach der Bestr.	72 St. nach der Bestr.	1 St. nach der Bestr.	56 St. nach der Bestr.	1 Monat nach der Bestrahlung	25 Min. nach d. Bestr.	
	+40V.	+40V.	+40V.	-40V.	+40V.	+40V.	+8V.	a. 40 V. reduz.	+8V. a. 40 V. reduz.
15''	+50	+600	+225	-70	+1500	+150	+27	+135	+300 +1500
1'	+43	+240	+150	-55	+1000	+115	+20	100	+220 1100
2'	+40	+200	+140	-50	+600	+95	+17	85	+190 950
5'	+40	+155	+110	-45	+400	+85	+14	70	— —
10'	+43	+105	+90	-47	+300	—	—	—	— —
20'	+43	+95	+75	—	+200	—	—	—	— —

Der Einfluß der X-Strahlen tritt in der Tabelle deutlich hervor.

Den Verlauf der Leitfähigkeit für längere Ladungsdauer, sowie den sehr bedeutenden Temperatureinfluß zeigen folgende Tabellen.

Quarzplatte \perp zur Achse I.

+ 100 Volt (dauernd)			+ 100 Volt (dauernd)		
Zeit	1 Monat nach der letzten Bestrahlung		Zeit	1 Monat nach der letzten Bestrahlung	
5''	+ 270		36 ^h	+ 240	$t = 20^{\circ}$
1'	200		52 ^h	240	20
2'	210		70 ^h	170	20
5'	240		192 ^h	145	20,5
30'	250		196 ^h	500	32
4 ^h	250		240 ^h	130	20
23 ^h	210	$t = 19^{\circ}$	312 ^h	130	20,8
28 ^h	275	21,2 ^o	450 ^h	130	20,5

Quarzplatte \perp zur Achse II.

1			2		
- 100 Volt			- 100 Volt		
Zeit	Nicht bestrahlt		Zeit	Nach einer Erhitzung auf 350 ^o	
5''	- 280	$t = 23^{\circ}$	5''	- 285	$t = 22^{\circ}$
1'	220		1'	270	
2'	210		2'	220	
5'	200		3'	195	
10'	180		5'	160	
20'	165		7'	140	
30'	150		10'	135	
60'	135		6 ^h	100	21
3 ^h	125		20 ^h	80	20,2
17 ^h	125	$t = 20,5$	30 ^h	85	20,6
20 ^h	140	21,2	45 ^h	92	20,8
25 ^h	160	22	93 ^h	80	19,5
45 ^h	170	22,2	117 ^h	65	18
48 ^h	180	22,4			

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit würde nach diesen Beobachtungen ca. 15 Proz. pro 1^o C. betragen.

Auch auf die Leitfähigkeit der Quarzplatte II war der Einfluß einer Bestrahlung ebensogroß.

Quarzplatte \perp zur Achse II.

Zeit	3		4		5		6	
	15 Min. bestr. mit X-Strahlen nach 40 Min.		Nach 15 Stunden		Nach 24 Stunden		75 Min. mit X-Strahlen bestrahlt	
	- 100 V. Kapazität 0,0145 Mf.	Auf norm. Kapazität reduziert	- 100 V. Kapazität 0,0145 Mf.	Auf norm. Kapazität reduziert	- 100 V. Kapazität 0,0145 Mf.	Auf norm. Kapazität reduziert	+ 2 V. Kapazität 0,0145 Mf.	Auf 100 V. und norm. Kapazität reduziert
5''	- 400	30,000	- 75	5700	- 68	4800	+ 25	95,000
3'	- 80	6,000	—	—	—	—	+ 5	23,000

Nach 75 Minuten Bestrahlung mit X-Strahlung ist die Leitfähigkeit im Verhältnis

$$\frac{95,000}{280} = 340$$

größer als vor der Bestrahlung.

In allen folgenden Beobachtungen war die Kapazität des Elektrometers 0,015 Mikrof. und die Potentialdifferenz 200 V. Zum Vergleich mit den früheren Beobachtungen an derselben Platte müssen die Zahlen deshalb mit 37 multipliziert werden.

Quarzplatte \perp zur Achse II.

	1	2	3	4	5	6	
	6 Monate nach der Bestrahlg.	2 Min. mit ultraviolett. Licht bestr. N 10 Min.	11 Tage nach der Bestrahlg.	2 Min. bestr. nach 7 Min.	30 Min. nach der Bestrahlg.	30 Minuten mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Nach 7 Min.	
	- 200 V. $t = 13^{\circ}$	- 200 V. $t = 14,5^{\circ}$	- 200 V. $t = 20,4^{\circ}$	- 200 V. $t = 20,2^{\circ}$	- 200 V. $t = 19,4^{\circ}$	- 100 V. $t = 18,6^{\circ}$	a. 200 V. reduz.
5''	- 9	- 175	- 18	- 220	- 150	- 300	- 600
1'	- 4,5	- 45	- 14	- 70	- 55	- 75	- 150
2'	- 4,5	- 25	- 14	- 47	- 31	—	—
5'	- 4,5	- 15	- 14	- 30	- 23	- 32	- 64
25'	—	- 9	—	—	—	—	—
1 ^b	- 2,5	—	—	—	—	—	—

Nach längerer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wurde der Einfluß einer neuen Bestrahlung auf die Leitfähigkeit viel kleiner.

	7		8		9		10
	26 Stunden nach der Bestrahlung		30 Minuten mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Nach 7 Minuten		90 Minuten mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Nach 7 Minuten		65 St. nach der Bestrahl.
	-100 V. $t=20,8^{\circ}$	a. 200 V. reduz.	-100 V. $t=19,4^{\circ}$	a. 200 V. reduz.	-100 V. $t=19,4^{\circ}$	a. 200 V. reduz.	-200 V. $t=20^{\circ}$
5''	-70	-140	-260	-520	-280	-560	-60
1'	-40	-80	-70	-140	-78	-156	-42
5'	-20	-40	-27	-54	-35	-70	-34

	11	12	13	14	15	16	17
	2 Min. bestrahlt. Nach 10 Min.	20 St. nach der Bestrahlung	2 Min. bestrahlt. Nach 7 Min.	23 St. nach der Bestrahlung	30 Min. bestrahlt. Nach 7 Min.	15 Min. nach der Bestrahlung	10 Tage nach der Bestrahlung
	-200 V. $t=20^{\circ}$	-200 V. $t=18,2^{\circ}$	-200 V. $t=18^{\circ}$	-200 V. $t=19,6^{\circ}$	-200 V. $t=18,4^{\circ}$	-200 V.	-200 V.
5''	-105	-52	-67	-40	-300	-130	-17
1'	-65	-35	-40	-27	-90	-35	-13
3'	-50	-30	-33	-27	-55	-22	-12

Die Unempfindlichkeit der Platte geht aus einem Vergleiche der Versuche (10—11) und (12—13) mit den entsprechenden (1—2) und (3—4) deutlich hervor.

Auch der Einfluß einer bloßen Temperaturerhöhung verschwindet nicht sofort nach der Zurückkehr auf die frühere Temperatur. Dagegen hat in einem Versuch eine Abkühlung die Leitfähigkeit nach wiederhergestellter Anfangstemperatur nicht vermindert.

Quarzplatte \perp zur Achse I.

	1	2	3	4	5
	5 Monate nach der letzten Bestrahlung	4 Stunden bei 65° C. Nach 10 Min.	45 Min. nach der Erwärmung	1,5 Stunden nach der Erwärmung	22 Stunden nach der Erwärmung
	-200 V. $t=19^{\circ}$	-200 V. $t=20^{\circ}$	-200 V. $t=19,8^{\circ}$	-200 V. $t=19,8^{\circ}$	-200 V. $t=19^{\circ}$
5''	-40	-110	-97	-78	-55
1'	-27	-65	-55	-45	-35
5'	-23	-36	—	—	-25

	6	7	8	9	10
	24 Stunden auf 22° abgekühlt. Nach 15 Min.	24 Stunden nach der Abkühlung	15 Stunden auf +40° erwärmt. Nach 5 Min.	3,5 Stunden auf 80° erhitzt. Nach 5 Min.	1 Stunde nach der Erwärmung
	-200 V. $t = 19,2^{\circ}$	-200 V. $t = 18^{\circ}$	-200 V. $t = 18^{\circ}$	-200 V. $t = 19^{\circ}$	-200 V. $t = 19^{\circ}$
5''	-65	-50	-60	-95	-87
1'	-40	-33	-36	-60	-50
5'	-25	-23	-26	—	—

Bei parallel zur Hauptachse ausgeschnittenen Quarzplatten war der Schutzring nur an der zum Elektrometer führenden Seite angebracht; der ganze übrige Teil der Platte und insbesondere die Seitenflächen wurden auf das sorgfältigste gereinigt. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so wird der elektrischen Strömung auch der Weg \parallel zur Hauptachse ermöglicht und die Stromlinien biegen allmählich in diese Bahn ein. Dieses von J. Curie¹⁾ aufgeklärte Verhalten solcher Platten ist dem auf p. 941 betrachteten ganz analog.

Der Einfluß der Bestrahlung auf die Leitfähigkeit senkrecht zur Hauptachse ist zwar auch sehr groß, aber viel schwächer als für die Leitung in der Richtung der Hauptachse. Die nächste Tabelle bezieht sich auf eine senkrecht zur elektrischen Achse geschliffene Quarzplatte, die vom ultravioletten Licht noch niemals bestrahlt war. Die belegte Fläche hatte 3 cm² Inhalt, die Dicke war 0,7 mm.

	1	2	3	4
	Vor der Bestrahlung	2 Min. mit ultraviolett. Licht bestr. Nach 7 Min.	Nach 20 Min.	Nach 100 St.
	-200 V. $t = 17^{\circ}$	-200 V. $t = 17,2^{\circ}$	-200 V.	-200 V. $t = 15^{\circ}$
5''	-12	-31	-23	-14
1'	-3,3	-7	-5	—
5'	-1,0	-3	—	—

1) J. Curie, Ann. d. chim. et phys. 18. p. 218.



Nicht nachweisbar war der Einfluß auf die Leitfähigkeit der fast unempfindlich gewordenen „Piezoelektrischen Quarzplatte II“. Die Fläche war 4,5 cm²; die Dicke 0,62 mm. V = 200 Volt.

	1	2	3	4	5	6
Zeit	Vor der Bestrahlung	60 Min. m. ultraviol. Licht bestr. Nach 5 Min.	72 Stunden nach der Bestrahlung	2 Min. mit X-Strahlen bestrahlt. Nach 5 Min.	Nach einer Erhitzung auf 350°	2 Min. mit ultraviolet. Licht bestr. Nach 5 Min.
5''	- 155	- 124	- 160	- 145	- 142	- 75?
1'	- 15	- 40	- 25	- 27	- 16	- 15
2'	- 7	- 33	- 13	- 14	- 7	- 9
5'	- 3	- 27	- 5	- 6	- 2,5	- 4
10'	- 2	- 23	- 2,5	- 4	- 1,5	—
30'	- 1,8	- 15	- 2,5	- 3	- 0,8	± 0

Die Wirkung der Bestrahlung äußert sich in einer Verlangsamung der Abnahme der Stromstärke, ist aber jedenfalls von einer ganz anderen Größenordnung als für die Leitung || zur Hauptaxe.

Über die Art, wie die Leitung im Quarz zustande kommt und durch Bestrahlung beeinflusst wird, können wir uns folgende Vorstellung bilden, die mit bisher bekannten Tatsachen im Einklang steht. Quarz leitet wenigstens in der Richtung der Achse elektrolytisch als eine feste Lösung. Die Leitfähigkeit hängt, wie auch bei flüssigen Lösungen, von der Konzentration, dem Dissoziationsgrad der gelösten Substanz und der inneren Reibung ab, die senkrecht zur Achse viel größer sein mußte. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dissoziationsgrad, der als ein dynamisches Gleichgewicht aufzufassen ist. Infolge der außerordentlich großen inneren Reibung geschieht eine Wiedervereinigung der dissoziierten Ionen nur äußerst langsam. Die in den Quarz eindringenden ionisierenden Strahlen erhöhen den Dissoziationsgrad bedeutend über den normalen Wert und vergrößern dadurch die Leitungsfähigkeit; ebenso wirkt eine Erhitzung: der Quarz behält nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur noch eine Zeitlang den höheren Dissoziationsgrad. Eine Ab-

kühlung auf tiefe Temperatur erschwert wegen Vergrößerung der inneren Reibung den Prozeß der Wiedervereinigung, so daß die Leitfähigkeit nach vielen Stunden noch nicht merklich vermindert wird. Die durch ultraviolettes Licht dissoziierten Moleküle vereinigen sich zu anderen nicht mehr dissoziierbaren, der Quarz wird unempfindlich.

Alle aus dem Verhalten der Nachwirkung auf die Leitfähigkeit gezogenen Schlüsse haben wir auf direktem Wege bestätigt gefunden. Das ist ein Zeichen dafür, daß unsere Auffassung der Nachwirkung in piezoelektrischen Quarzplatten, als einer elektrischen Deformation, richtig ist. Einen anderen Beweis sehen wir in der Tatsache, daß der beobachtete Betrag der Nachwirkung nie größer war, als der berechnete und in Fällen, wo die Nachwirkung erschöpft zu sein schien, die herechneten Werte auch nahezu erreichte. Einen dritten Beweis ferner in dem Einfluß einer äußeren Leitung, der direkt auf elektrische Vorgänge hinweist.

Wir dürfen somit die Zurückführung der Nachwirkung auf eine langsam verschwindende elektrische Deformation als bewiesen betrachten. Das schließt aber noch die Möglichkeit nicht aus, daß neben dieser auch eine kleine elastische Nachwirkung im gewöhnlichen Sinne vorhanden ist. Die obere Grenze für diese letztere ist die kleinste beobachtete Nachwirkung, d. h. 0,0004 der Deformation in der Zeit 1"—10'. Da die Piezoelektrizität bei der Biegung räumlich verteilt ist, und die spezifische innere Leitfähigkeit nicht soweit vergrößert werden kann, daß die Potentialdifferenzen sofort verschwinden, müssen wir uns hier mit der Feststellung dieser oberen Grenze für die rein elastische Nachwirkung begnügen. Der Grund dafür liegt aber lediglich in der kristallographischen Orientierung der untersuchten Quarzplatten, bei der piezoelektrische Vorgänge besonders wirksam sind. Wir haben jetzt Quarzplatten zu untersuchen, die bei der Biegung möglichst wenig elektrisiert werden.

Quarzplatte \perp zur Hauptachse.

Neben den piezoelektrischen Quarzplatten wurde zunächst eine mit ihrer Länge und Breite senkrecht zur optischen Achse

orientierte Quarzplatte untersucht. Sie war von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. bezogen, optisch homogen und hatte folgende Dimensionen: Länge 74 mm, Breite 12 mm und Dicke 0,62 mm. Für eine Belastung mit $P = 57,1$ g bei einem Abstand der Schnitten von 70 mm berechnet sich der Biegungspfeil zu:

$$\eta = 12,73 \cdot 10^{-8} \frac{57,1 \cdot 70^3}{4 \cdot 12 \cdot 0,62^3} = 0,207 \text{ mm} = \text{ca. } 700 \text{ Streifen.}$$

Die adiabatische Temperaturänderung verschwindet noch rascher, als in piezoelektrischen Platten, da die dabei in Betracht kommende Wärmeleitung in der Richtung der Achse noch größer ist, als für piezoelektrische Platten, während die Dicke nicht wesentlich verschieden ist.

Bei der Biegung tritt elektrische Erregung in der Richtung der Nebenachse ein, aber viel schwächer, als bei den piezoelektrischen Platten. Der Betrag der durch diese Erregung hervorgerufenen Deformation ist $\eta' = 0,09$ Proz. der Deformation.

Für $\eta = 700$ folgt

$$\eta' = 0,0009 \cdot 700 = 0,63 \text{ Streifen.}$$

Die an dieser Platte beobachtete Nachwirkung war sehr klein, sie übersteigt nicht 0,2—0,3 Streifen in 10 Min. Auch eine Bestrahlung mit Radium hat die Nachwirkung nicht merklich verändert. Sie blieb immer in den Grenzen 0,1 bis 0,3 Streifen. In folgender Tabelle ist eine Beobachtungsreihe zusammengestellt. Zwischen den Versuchen 4 und 5 wurde die Platte sorgfältig mit heißer Salpetersäure und Lauge gereinigt.

Von einer eingehenden Untersuchung dieser Platte wurde abgesehen, da sie eine Mittelstellung zwischen der maximalen elektrischen Deformation der piezoelektrischen Platten und dem vollständigen Fehlen dieser Deformation bei der sofort zu behandelnden Quarzplatte parallel zur Hauptachse einnimmt. Auch ist der Biegungspfeil und folglich auch die Empfindlichkeit bei dieser Platte verhältnismäßig gering. Eine elastische Nachwirkung ist aus den erwähnten Versuchen nicht festzustellen.

Quarzplatte \perp zur Achse.
Biegungspeil 700 Streifen.

	1	2	3	4	5	6	7
Äußere Einflüsse	Nicht bestrahlt	Radium s. 2 Min.	Radium s. 1 St.	Radium s. 15 St.	Nicht bestr.	Nicht bestr.	Radium
Belast.- Dauer	2 St.	1 St.	1 St.	14 St.	1 St.	10 St.	1 St.
Temp.	18,5°	18,5°			19°	18°	
1''	1,4	1,7	1,5	1,6	—	—	—
2''	—	1,6	1,5	—	1,4	—	—
5''	1,3	1,6	1,4	—	—	0,9	1,1
30''	1,2	1,5	1,3	1,4	1,2	0,8	1,2
60''	1,2	1,5	1,3	1,3	1,2	0,8	1,2
5'	1,1—1,2	1,5	1,3	1,3	1,2	0,8	1,2
10'	1,15	—	1,3	1,3	—	0,8	1,2
20'	—	—	1,3	—	—	0,8	1,2

Quarzplatte \parallel zur Hauptachse.

Um eine elektrische Deformation vollständig auszuschließen, wurde eine Quarzplatte untersucht, deren Hauptachse in die Längsrichtung und eine Nebenachse in die Breitenrichtung fällt. Die Theorie ergibt für die bei Biegung auftretenden elektrischen Momente

$$\alpha = \beta = \gamma = 0.$$

Demgemäß ist auch die sekundäre elektrische Deformation

$$z_3 = \frac{4\pi\delta_{33}^2}{1 + 4\pi\gamma_3} Z = 0.$$

Die thermische Deformation ist:

$$\eta' = \frac{s_{33} - \sigma_{33}}{s_{33}} \eta = \frac{0,0085}{9,71} \eta = 0,0009 \eta.$$

Für $\eta = 3,000$ folgt

$$\eta' = 0,0009 \cdot 3,000 = 2,7 \text{ Streifen.}$$

Sie verschwindet aber aus den oben angegebenen Gründen, in einer unmeßbar kleinen Zeit.

Die von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. Höhe bezogene Platte war 104 mm lang, 20 mm breit und 0,505 mm dick. Sie hat sich optisch als vollständig homogen erwiesen und war fast planparallel. Im Interferenzapparat erschien sie von drei geschlossenen, verwaschenen Kurven durchzogen.

Sekundäre Deformationen, wenigstens solche zweiter Ordnung, treten bei dieser Platte gar nicht auf, so daß die Beobachtung, soweit andere Fehlerquellen ausgeschlossen sind, über die elastische Nachwirkung Aufschluß geben muß. Die große Länge der Platte und ihre Düntheit gestatten eine bedeutende Biegung bei nicht zu großen Spannungen. Trotzdem ist es bei dieser Platte auch bei größter Durchbiegung nicht gelungen, eine Nachwirkung mit Sicherheit nachzuweisen. Die Versuche erlauben bloß die Aufstellung einer oberen Grenze für die Nachwirkung, die weit unter der Nachwirkung aller bisher untersuchten amorphen Körper liegt. Im folgenden sind einige der zahlreichen Beobachtungen mitgeteilt.

Quarzplatte II zur Achse.

In Luft $G=57,1\text{ g}$ $L=100\text{ mm}$		Im Wasser ¹⁾ $G=57,1\text{ g}$ $L=100\text{ mm}$		Im Wasser ¹⁾ $G=107,1\text{ g}$ $L=100\text{ mm}$		Im Wasser ¹⁾ $G=107,1\text{ g}$ $L=100\text{ g}$	
Belast.- Dauer } 72 St.		24 Stunden		80 Stunden		90 Stunden	
Bieg.- Pfeil } $\eta=1,900$		$\eta=1,700$		$\eta=3,100$		$\eta=3,100$	
5"	0,8	1"	0,9	1"	0,5—0,6	5"	1,2
30"	0,8	20"	1,0	30"	0,6	30"	1,2
60"	0,8	60"	1,0	60"	0,6	60"	1,2
2'	0,8	2'	1,0	2'	0,6	2'	1,2
3'	0,8	3'	1,0	3'	0,6	3'	1,2
5'	0,8	5'	1,0	6'	0,6	10'	1,2
10'	0,8	10'	1,0	10'	0,6	15'	1,2
—	—	15'	1,0	15'	0,6	25'	1,2
—	—	20'	1,0	—	—	35'	1,2
—	—	60'	1,0	—	—	45'	1,2
—	—	8 ^h	1,0	—	—	1 ^h	1,2
—	—	10 ^h	0,95—1,0	—	—	10 ^h	1,1
—	—	11 ^h	1,0—1,05	—	—	—	—

Alle Versuche wurden bei einem guten thermischen Schutz und bei einer auf $0,1^\circ\text{ C.}$ konstanten Zimmertemperatur ausgeführt.

1) Zur Erzielung einer besseren Temperaturkonstanz wurde bei diesen Versuchen der ganze Apparat in Wasser gesetzt.

In allen Fällen, wo keine nachweisbare Fehlerquellen vorlagen, blieb die Nachwirkung innerhalb 0,1 Streifen. Auch durch keines der Mittel, die sich bei piezoelektrischen Platten als wirksam erwiesen, konnte die Nachwirkung dieser Platte vergrößert werden, wie z. B. folgende Tabellen zeigen.

Quarzplatte | zur Achse.
Biegungspfeil 1000 Streifen.

1		2		3		4	
Vor der Bestrahlung		1 Stunde mit Radium bestrahlt		4 Stunden bestrahlt		20 Stunden mit Radium bestrahlt	
2"	1,5	3"	1,4	3"	1,4	5"	1,2
5"	1,5	30"	1,3	60"	1,3	30"	1,2
30"	1,4	60"	1,3	5'	1,3	60"	1,2
60"	1,4	3'	1,3	20'	1,3	5'	1,2
2'	1,4	5'	1,3	30'	1,3	15'	1,2
5'	1,4	10'	1,3	1 ^h	1,3	30'	1,2
10'	1,4	—	—	—	—	1 ^h	1,2

1		2		3		4	
Reine Oberfläche nicht bestrahlt		Die Mitte mit Chlorcalcium bestrichen		Quecksilberbogenlampe in 50 cm Entf. bestrahlt seit 3 Minuten		Vor der Entlast. 40 Min. mit X-Strahlen best. Während der Entlastung Bestrahlungszeit durch Xangedeut.	
2"	0,0	3"	0,1	3"	0,7	2"	0,6—0,7
5"	0,1	30"	0,2	30"	0,75	5"	0,7
60"	0,1	2'	0,2	60"	0,75	30"	0,7
5'	0,1	5'	0,2	3'	0,8	2'	0,7
20'	0,1	10'	0,2	5'	0,8	3'	0,75
—	—	15'	0,15	—	—	7'	0,75
—	—	20'	0,1	—	—	10'	0,75
—	—	—	—	—	—	25'	0,75
—	—	—	—	—	—	27'	0,75
—	—	—	—	—	—	40'	0,75

In allen mitgeteilten Versuchen liegt die Nachwirkung innerhalb der Fehlergrenzen, 0,1 Streifen; fügen wir noch 0,1 Streifen als einen möglichen Beobachtungsfehler hinzu, so dürfen wir den Schluß ziehen, daß die Nachwirkung in der

Zeit von einer Sekunde nach der Deformation bis zu 1 oder sogar 10 Stunden nach einer 80 Stunden dauernden Biegung von 3000 Streifen kleiner ist, als 0,2 Streifen, d. h. kleiner als 0,00007 der Deformation.

Die Untersuchung der Biegungsnachwirkung des Quarzes hat somit zu einem negativen Resultat geführt, eine *elastische* Nachwirkung konnte auch nicht nachgewiesen werden.

Eine solche nachwirkungsfreie Platte könnte vielleicht auch eine Verwendung finden.

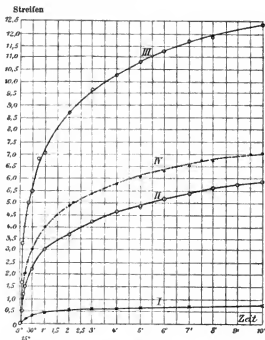


Fig. 6.

- | | |
|---|---------------------------------|
| I. Glas 0102 ¹⁾ | } Biegungspeil 1000 Halbwellen. |
| II. Glas 2011 ¹⁾ | |
| III. Gewöhnliches Glas | |
| IV. Siegelack an der piezoelektrischen Quarzplatte I. ²⁾ | |
| Biegungspeil 900 Streifen. | |

1) Von der Firma C. Zeiss als voraussichtlich nachwirkungsfrei geliefert.

2) Vgl. p. 933.

Beobachtungen, die zum Vergleich mit den mitgeteilten Versuchen an verschiedenen Glassorten angestellt wurden, führten zu dem Ergebnis, daß die beschriebene Methode sich auch zu quantitativen Untersuchungen der elastischen Nachwirkung, falls diese wirklich vorhanden ist, sehr gut eignet.¹⁾ Es zeigte sich dabei, daß eine Bestrahlung mit den ionisierenden Strahlen auf die Nachwirkung des Glases ohne merklichen Einfluß bleibt.

In der vorstehenden Fig. 6 ist die Nachwirkung einiger Glasplatten für einen primären Biegungspeil von 1000 Streifen als Funktion der Zeit aufgetragen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die elastische Biegungsnachwirkung im kristallinen Quarz ist mit den angewandten Mitteln nicht nachweisbar. In Quarzplatten, die ohne elektrische Erregung deformiert werden, ist die Nachwirkung im Zeitintervall 1 Sekunde bis 1 Stunde nach einer vorhergehenden 80 Stunden andauernden Deformation, kleiner als 0,00007 des Biegungspeiles, während sie im gewöhnlichen Glas mehr als 2 Proz. der Deformation erreicht.

2. Die nur mit Piezoelektrizität auftretende Deformationsnachwirkung ist eine sekundäre elektrische Deformation, die durch Verschwinden der Piezoelektrizität bedingt ist.

3. Der Verlauf dieser Nachwirkung wird durch Bestrahlung mit Radium-, X-Strahlen, ultraviolettem Licht und durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Dieser Einfluß ist um so größer, je länger die Bestrahlung vor dem Nachwirkungsversuch schon gedauert hat. Auch nach dem Aufhören der Bestrahlung bleibt der Einfluß auf die Nachwirkung bestehen und verschwindet dann sehr langsam im Laufe der Zeit.

4. Nachdem dieser Einfluß verschwunden ist, ist aber die Empfindlichkeit gegen neue Bestrahlung vermindert. Die Empfindlichkeit kehrt nicht mehr zurück, weder im Laufe der Zeit von selbst, noch durch Erhitzung des Quarzes auf 350°.

1) Vgl. Dissertation p. 72—80.

5. Der Einfluß von Bestrahlung und Temperaturerhöhung besteht in einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit; er ist in der Richtung der Hauptachse größer, als senkrecht dazu.

6. Von den untersuchten Glassorten zeichnet sich das Glas 0102 (C. Zeiss) durch eine besonders kleine Nachwirkung aus, die 16 mal kleiner ist, als in einer Platte aus gewöhnlichem Glas.

7. Die *elastische* Nachwirkung wird durch Bestrahlung mit den genannten Strahlen nicht merklich beeinflußt.

München, Physik. Inst. d. Univ. d. 14. Februar 1905.

(Eingegangen 14. Juni 1906.)

**4. Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes und die Abweichung vom Pascalschen Gesetz in der Kapillarschicht;
von G. Bakker.**

Die Beziehung zwischen dem Druck und dem Volumen der stabilen und metastabilen Phasen einer Flüssigkeit¹⁾ bei einer bestimmten Temperatur (unterhalb der kritischen) kann durch eine Kurve, wie die Kurve AHG dargestellt werden (Fig. 1). Ebenso stellt die Kurve PKB die Beziehung zwischen denselben Größen für die dampfförmigen Phasen dar. Die Punkte H und K korrespondieren mit den homogenen Phasen, wie sie gewöhnlich, separiert durch eine ebene Grenzfläche, miteinander im Gleichgewicht sind. In den Punkten G und P ist die Tangente der Volumachse parallel und zwischen diesen Punkten sind bekanntlich keine *homogene* Phasen darstellbar.

James Thomson²⁾ betrachtete die beiden Kurven AHG und PKB als Teile einer einzigen Kurve (Fig. 1), und van der Waals gebührt das Verdienst, eine isothermische Beziehung zwischen dem Druck (p) und dem Volumen (v) abgeleitet zu haben, welche qualitativ in allen Einzelheiten die Eigenschaften der existenzfähigen homogenen Phasen beschreibt, während die zugehörige $p-v$ -Kurve eine ähnliche Gestalt hat wie die Thomsonsche. Da die van der Waalssche Isothermengleichung die Temperatur als veränderliche Konstante enthält, hat sie die Zustände oberhalb der kritischen Tem-

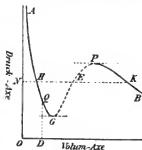


Fig. 1.

1) Selbstverständlich sind hier nur Flüssigkeiten gemeint, welche in jeder Richtung dieselben optischen Eigenschaften haben. Die flüssigen Kristalle von Lehmann sind deshalb ausgeschlossen.

2) James Thomson, Proc. of the Roy. Soc. 1871. Nr. 130.

peratur *stetig* verknüpft mit denen unterhalb dieser Temperatur und also den Thomsonschen Gedanken völlig mathematisch beschrieben.

Betrachtet man den Druck p als die Differenz zwischen zwei Kräften verschiedener Natur (thermischer Druck und Kohäsion), so geben also die Ordinaten der Punkte zwischen G und P (Fig. 1) für die zugehörigen Dichten oder spez. Volumina die Differenz zwischen dem thermischen Druck und der Kohäsion, *wenn man die Werte dieser Größen außerhalb der existenzfähigen Phasen extrapoliert.*

Die van der Waalssche Formel für den thermischen Druck ist $RT/v - b$ und für die Kohäsion hat man die Laplacesche Formel a/v^2 .

Der Schnittpunkt E der physischen und thermischen Isotherme bedeutet also, daß für diesen Punkt der Krve die Differenz zwischen $RT/v - b$ und a/v^2 wieder dem Dampfdruck gleich geworden ist. Die Phase E ist aber *eine physische Unmöglichkeit* und der Teil GEP der Thomson-van der Waalsschen Isotherme scheint nur theoretischen Wert zu haben.

Darum kann man sich fragen, ob es bei einer bestimmten Temperatur keine *stabilen* (physischen) Zustände gibt, deren Eigenschaften die Eigenschaften der Phasen, durch AH einerseits und KB andererseits dargestellt, stetig verknüpfen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dies wirklich möglich ist mit Hilfe der Eigenschaften der Kapillarschicht und weiter soll gezeigt werden, wie bei dieser Auffassung die Isotherme zwischen H und K aussieht.

Die Frage, wie man die Eigenschaften der Kapillarschicht in Zusammenhang mit denen der homogenen Phasen bringen kann, ist nicht neu. J. Stefan¹⁾ z. B. wählt für den inneren Druck²⁾ in einem Punkt der Kapillarschicht den van der Waalsschen Ausdruck $C/v - b$, wo C eine Temperaturfunktion darstellt. Er schreibt:

$$(3) \quad p(v - b) = C.$$

Da *ich* immer den sogenannten inneren Druck (thermischen

1) J. Stefan, Wied. Ann. 29. p. 655. 1886.

2) Wir würden sagen: thermischer Druck; vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 146. 1894.

Druck) durch θ dargestellt habe, so sei es mir gestattet zu schreiben:

$$(2) \quad \theta(v - b) = C.$$

„Die Grundgleichung der Hydrostatik,“ sagt Stefan (l. c. p. 658), „kann man in die Form:

$$(1) \quad dp = \rho S ds$$

bringen. dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds , ρ die Dichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung von ds wirkende Kraft.“ Die Anwendung der Gleichung (3) lehrt, daß Stefan durch p nicht den hydrostatischen Druck, sondern den thermischen Druck darstellen wollte und wir schreiben also:

$$(1a) \quad d\theta = \rho S ds.$$

Wird von äußeren Kräften abstrahiert, so ist also S die Volumkraft der Kohäsionskräfte.

Bedeutet v das spezifische Volumen oder den reziproken Wert der Dichte im betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so kann man statt (1) schreiben:

$$v d\theta = S ds.$$

Weiter ist mit Rücksicht auf (2):

$$v d\theta = \frac{C d\theta}{\theta} + b d\theta.$$

Durch Integration erhält nun Stefan für die Arbeit der Volumkräfte bei der Verdampfung:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_1^2 S ds &= 2B = \int_1^2 v d\theta = C \log \frac{\theta_2}{\theta_1} + b(\theta_2 - \theta_1) \\ &= C \log \frac{\theta_2}{\theta_1} + \theta_2 v_2 - \theta_1 v_1. \end{aligned} \right.$$

Setzt man für C den van der Waalschen Wert RT und beachtet man, daß:

$$\log \frac{\theta_2}{\theta_1} = - \frac{r_2 - b}{r_1 - b},$$

$$\theta_2 = p_1 + \frac{a}{r_2^2} \quad \text{und} \quad \theta_1 = p_1 + \frac{a}{r_1^2}$$

(wo p_1 = Dampfdruck), so wird (6):

$$\int_1^2 S ds = -RT \log \frac{r_2 - b}{r_1 - b} + \frac{a}{r_2} - \frac{a}{r_1} + p_1 (v_2 - v_1).$$

Nun stellt bekanntlich

$$RT \log \frac{r_2 - b}{r_1 - b}$$

die Gesamtsumme der inneren und äußeren Verdampfungsarbeit dar. Nennen wir also r_i die innere Verdampfungsarbeit (der Volumkräfte) und beachtet man, daß auch:

$$r_i = \frac{a}{r_1} - \frac{a}{r_2},$$

so sagt die Beziehung von Stefan:

$$\int_1^2 S ds = -2 r_i,$$

oder: der Arbeit, durch die Volumkräfte auf die Maßeinheit bei der Verdampfung verrichtet, ist das zweifache der inneren Verdampfungsarbeit entgegengesetzt gleich.¹⁾ Selbstverständlich kann dieser Satz auch auf die gewöhnliche Weise unmittelbar gezeigt werden.

Die Arbeit von Stefan verliert denn auch hiermit nicht ihren Wert, aber sie zeigt, wie man dem thermischen Druck *physische Existenz zuschreiben kann* für Punkte in der Kapillarschicht, *wo die Dichten denselben Wert haben, wie die, welche mit Punkten der theoretischen Isotherme korrespondieren*. Der thermische Druck wird also aufgefaßt als eine Größe, welche sich durch die Kapillarschicht hin stetig ändert. Darum ist es schade, daß Stefan weiter sagt (p. 662 l. c.): „Setzt man:

$$\beta = - \frac{dv}{v dp},$$

so ist β der Kompressionskoeffizient der Flüssigkeit“ und daß im allgemeinen die Begriffe: hydrostatischer Druck, innerer (oder thermischer) Druck und Molekulardruck (Kohäsion) nicht scharf gefaßt sind.

Fuchs²⁾ bemerkt, daß die van der Waalssche Gleichung interpretiert werden kann als die Bedingung des Gleichgewichtes

1) Wenn wir den Volumkräften eine Potentialfunktion zuschreiben, ist also die Beziehung von Stefan im wesentlichen identisch mit der bekannten Formel für die potentielle Energie $W = \frac{1}{2} V \varphi$, wenn V das Potential und φ die Dichte bedeutet.

2) K. Fuchs, Über Verdampfung; Repert. d. Phys. von Dr. F. Exner 24. 1888.

im Innern einer Flüssigkeit. Äußerer Druck (p), die Kohäsion (a/v^2) und der thermische Druck ($RT/v - b$) genügen der Gleichung:

$$p + \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b} = 0.$$

Fuchs macht die wichtige Bemerkung, daß in der Kapillarschicht diese Auffassung nicht gestattet ist. Die Kohäsionskräfte sind hier auch abhängig von dem Gradient der Dichte und er erhält (wir vervollständigen seinen Ausdruck) für die Kohäsion:

$$a v^2 + \frac{2c_2}{1.2} \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\} \\ + \frac{2c_3}{1.2.3.4} \left\{ \varrho \frac{d^4 \varrho}{dh^4} - \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^3 \varrho}{dh^3} + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right\} + \dots$$

Hierbei ist

$$a = \int_0^\infty \psi(u) du, \quad c_2 = \int_0^\infty u^2 \psi(u) du \text{ etc.} \\ - d\psi(u) = 2\pi u \zeta(u) du, \quad - d\zeta(r) = \varphi(r) dr$$

und endlich $\varphi(r)$ = Kraft zwischen zwei Maßeinheiten.¹⁾

Fuchs betrachtet nur die Kohäsion in einer Richtung n. l. senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht. Der hydrostatische Druck ist nun in dieser Richtung dem Dampfdruck gleich. Setzt man also seinen Wert der Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion gleich, so erhält man die Beziehung von Fuchs:

$$0 = p - \frac{RT\varrho}{1-b\varrho} + a v^2 + \frac{2c_2}{1.2} \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\} + \text{etc.}$$

Könnte man die übrigen Glieder vernachlässigen, so gäbe also die Integration dieser Gleichung die Beziehung zwischen ϱ und h . Wie ich gezeigt habe²⁾, ist aber eine solche Vernachlässigung im allgemeinen nicht gestattet.

Lord Rayleigh³⁾ hat die Theorie weiter ausgebildet und gibt die vollständige Differentialgleichung für die Dichte ϱ . Rayleigh geht aus von der Differentialgleichung zwischen thermischem Druck, Dichte und Potential der Volumkräfte.

1) h ist eine Strecke senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 34. p. 171. 1900.

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. Febr. 1892. p. 209.

Er sagt: „If p denote the ordinary hydrostatical pressure at any point in the interior of a self-attracting fluid, ρ the density, and V the potential, the equation of equilibrium is:

$$(1) \quad dp = \rho dV.$$

Weiter wird gesetzt:

$$p(v - b) = \text{konst.},$$

und auf p. 211 (l. c.) wird p the total internal pressure genannt. V ist also die Größe, welche gewöhnlich mit *entgegengesetztem Zeichen* das Potential genannt wird, und p ist nicht der hydrostatische Druck, sondern der thermische Druck. Für V findet Rayleigh die Reihe:

$$(3) \quad V = 2 K \rho + 2 L \frac{d^2 \rho}{dh^2} + \dots,$$

wo h wieder eine Strecke senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht und K, L etc. Konstanten sind.

Durch Integration von 1 erhält er:

$$V = \int \frac{dp}{\rho}$$

und durch Gleichsetzung mit (3) findet er die Fundamentalgleichung für ρ .

Wie Stefan, schreibt also Rayleigh dem thermischen Druck denselben Wert zu, wie ihn die theoretischen Isothermen in den korrespondierenden¹⁾ Punkten geben würden, und *der thermische Druck wird für einen Punkt der Kapillarschicht als eine Größe betrachtet, welche unabhängig von der Temperatur ist.*

Weiter wird durch Rayleigh ein vollständiger Ausdruck (in Reihenform) gegeben für die Kapillarkonstante von Laplace. Sehr wichtig sind seine Bemerkungen (p. 215):

„The explanation of the stable existence in the transitional layer of certain densities, which would be unstable in mass, depends of course upon the fact that in the transitional layer the complete self-attraction due to the density is not developed in consequence of the rapid variation of density in the neighbourhood.“

1) Wir sagen, daß ein Punkt der Kapillarschicht korrespondiert mit einem Punkt der theoretischen Isotherme, wenn für beide Punkte die Dichten gleich sind.

Und (p. 218):

„From these results¹⁾ we see that the existence of a capillary force is connected with suddenness²⁾ of transition from one medium to another, and that it may disappear altogether when the transition is sufficiently gradual.

Van der Waals³⁾ hat die Fundamentalgleichung von Rayleigh mit Hilfe des Gibbsschen Kriterium des Gleichgewichtes abgeleitet, und diese allgemeine Differentialgleichung für ρ diskutiert. Sehr wichtig ist seine Untersuchung, insofern er die große Bedeutung der Potentialfunktion für die Kohäsionskräfte:

$$-f = \frac{a}{r^2}$$

zeigt.

Hiermit glaube ich genügend gezeigt zu haben, daß durch verschiedene Forscher die Kapillarschicht als eine *stetige* Schicht zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf aufgefaßt worden ist.

Indessen sind die Arbeiten von Stefan, Fuchs, Rayleigh und van der Waals nach einer Seite hin unvollständig.

So fand ich z. B.⁴⁾ für die Kohäsionen bez. *senkrecht* und *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht *verschiedene* Werte und zeigte ich⁵⁾, daß die Differenz dieser Werte gerade den Ausdruck gab, welchen Rayleigh für die Kapillarkonstante von Laplace entwickelte. Faßt man mit Stefan, Fuchs, Rayleigh und van der Waals den thermischen Druck auf als einen Druck, welcher unabhängig von der Richtung ist, so ist selbstverständlich für einen Punkt der Kapillarschicht der absolute Wert der Differenz zwischen den Kohäsionen gleichwertig mit dem der hydrostatischen Drucke. Für diese

- 1) D. h. die Ableitung der Formel für die Laplacesche Konstante:

$$H = 2L \int \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh - 4M \int \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2} \right)^2 dh + \text{etc.}$$

- 2) Also nicht: abrupt.

3) J. D. van der Waals, Konink. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1893, Deel I, Nr. 8; Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 657. 1894.

4) G. Bakker, Konink. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, ordentl. Versamml. Nov. 1899; Zeitschr. f. phys. Chem. 33. p. 498. 1900.

5) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 33. p. 499. 1900.

Differenz zwischen den hydrostatischen Drucken p_1 und p_2 in einem Punkt der Kapillarschicht bez. in einer Richtung *senkrecht* und *parallel* der Oberfläche der Schicht fand ich¹⁾:

$$(A) \quad p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2,$$

f ist eine Konstante der Potentialfunktion

$$-f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

der Kräfte zwischen den Volumelementen.

Im Innern einer *homogenen* Phase dagegen ist der Druck in einem bestimmten Punkt *unabhängig* von der Richtung und gilt das Gesetz von Pascal. Wir nennen also die Differenz zwischen dem maximalen und minimalen Wert der hydrostatischen Drucke in einem Punkt der Kapillarschicht: *die Abweichung von dem Pascalschen Gesetz*. Gleichung (A) sagt deshalb aus:

Die Abweichung von dem Pascalschen Gesetz in einem Punkt der Kapillarschicht ist dem Quadrat der Intensität der Kohäsionskräfte proportional.

Da nun das Integral dieser Abweichungen für die verschiedenen Punkte der Kapillarschicht

$$\int_1^2 (p_1 - p_2) dh$$

gerade die Kapillarkonstante von Laplace darstellt²⁾, haben wir den Satz:

Die Kapillarkonstante von Laplace kann betrachtet werden als die totale Abweichung von dem Pascalschen Gesetz in der Kapillarschicht.

Weiter könnte man (abgesehen von etwaigen Einflüssen der Gefäßwand) als Definition der kritischen Temperatur geben: *Die kritische Temperatur ist die Temperatur, oberhalb welcher das Gesetz von Pascal durch die ganze Masse des Körpers hindurch Geltung hat.*

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 44. 1906.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 33. p. 483. 1900.

In dieser Zeitschrift habe ich durch eine Kurve¹⁾ den Zusammenhang zwischen dem Druck p_2 (parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) und dem spez. Volumen²⁾ für den betrachteten Punkt dargestellt. Der Fig. 8 (l. c.) entnehmen wir diese Kurve $HUWVK$ (Fig. 2). Für die Flüssigkeit (Kurve XH) und für den Dampf (Kurve KY) gilt das Pascalsche Gesetz und es kann der Zustand durch *einen* Druck angegeben werden. Zwischen H und K (HK ist die gewöhnlich betrachtete physische Isotherme) sind *zwei* Drucke nötig, um den Zustand in einem Punkt der Kapillarschicht anzugeben. (Die Abszisse der Fig. 2 gibt hier zwischen H und K die spez. Volumina $v = 1/\rho$ der verschiedenen Punkte in der Kapillarschicht.) Ist OA das spez. Volumen für einen bestimmten Punkt in der Kapillarschicht, so ist AC ($= p_1$ gleich Dampfdruck) der Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Schicht, während AB den Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche darstellt. BC ist also die Abweichung vom Pascalschen Gesetz für diesen Punkt.

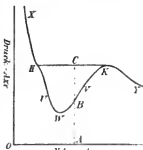


Fig. 2.

Aus diesen Betrachtungen erhalten wir eine neue Auffassung für die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Betrachten wir z. B. eine gravitierende kugelförmige sich selbst überlassene Flüssigkeitsmasse von der Dimension eines Planeten umgeben von einer Dampfatosphäre und bei einer bestimmten Temperatur³⁾ unterhalb der kritischen.

In der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche hat der Druck den Wert p_1 des gesättigten Dampfdruckes bei der betrachteten Temperatur. Im Innern der Flüssigkeit nach dem Mittelpunkt hin wird der Druck sehr groß. (Wenn der Einfachheit wegen für die Berechnung die Dichte der Flüssigkeit als

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 62, Fig. 8. 1906.

2) Spez. Volumen in einem Punkt bedeutet selbstverständlich den reziproken Wert der Dichte; also $v = 1/\rho$.

3) Man denke sich die ganze Masse in einem kugelförmigen, zu der Flüssigkeit konzentrischen Gefäß, welches die Wärme nicht leitet.

eine Konstante betrachtet wird, so ist dieser Druck im Mittelpunkt:

$$p = \frac{3}{8\pi f} g^2 + \text{Dampfdruck},$$

wenn bez. f die Gravitationskonstante und g die Beschleunigung der Gravitation an der Oberfläche der Flüssigkeit darstellen.¹⁾ Für Punkte in dem Dampf immer mehr von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt, wird der Druck immer kleiner, um fast bis Null abzunehmen.

In der Schicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf (in der Kapillarschicht) hat, wie schon bemerkt worden, das Pascalsche Gesetz keine Geltung und es muß der Zustand durch zwei Drucke angegeben werden. Da nun die Dicke der Kapillarschicht bis in die Nähe der kritischen Temperatur eine Größe von der Ordnung 10 Millimikron ist, so kann der Druck p_1 senkrecht zu der Oberfläche dieser Übergangsschicht als eine Konstante betrachtet werden. Das heißt, die verschiedenen Zustände der betrachteten Masse können völlig durch die Kurve

$$XH \left\{ \begin{array}{ccc} H & C & K \\ H & U & W & B & V & K \end{array} \right\} KY$$

der Fig. 2 beschrieben werden.

Fig. 2 stellt also eine *physische* Isotherme dar, d. h. eine Isotherme ohne theoretische Stücke, denn alle Punkte zwischen H und K korrespondieren mit *stabilen* Phasen in der Kapillarschicht. Die Zustände dieser Phasen müssen aber durch zwei Drucke beschrieben werden. Ob diese Phasen vielleicht durch starke elektrische Felder selbständig dargestellt werden können, ist fraglich, aber unter ihrer gegenseitigen Stütze sind sie existenzfähig im Gegensatz zu den theoretischen Phasen zwischen G und P (Fig. 1) von J. J. Thomson, welche durch nur *einen* Druck gegeben sind und für welche das Pascalsche Gesetz Geltung haben müßte, wenn sie darstellbar wären. Bei der kritischen Temperatur fallen die Punkte H , W und K der Fig. 2 zusammen. Bei und oberhalb dieser Temperatur fehlt also das Oberflächenstück $HWBKCH$.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 13. p. 564. 1904.

Die Gleichung für die Abweichung vom Pascalschen Gesetz in einem Punkt der Kapillarschicht:

$$(A) \quad p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2$$

und ihre Derivierte:

$$(B)^1) \quad - \frac{dp_2}{dv} = - \frac{1}{2\pi f} \frac{dV}{dv} \frac{d^2V}{dh^2}$$

sind unabhängig von der Form, welche man als Zustandsgleichung für die homogenen Phasen wählt, denn sie enthalten den thermischen Druck nicht. Wird ganz allgemein eine Isotherme durch die Gleichung

$$v = f(p, T)$$

angegeben, so wird das Integral:

$$\mu = \int v dp$$

das thermodynamische Potential genannt, und wenn μ_1 sich auf die flüssige Phase bezieht, ist z. B. in Fig. 1 für den Punkt Q:

$$\mu - \mu_1 = - \text{Fläche } NHQDON.$$

Nun ist weiter für einen Punkt der Kapillarschicht²⁾ (unabhängig von einer speziellen Form der Zustandsgleichung):

$$(D) \quad \lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2} = \mu_1 - \mu$$

und

$$(E) \quad d\theta = - \varrho dV.$$

Aus diesen Gleichungen (C), (D) und (E) fand ich:

$$(F)^3) \quad \frac{dp_2}{dv} = - \frac{\varrho}{a} \frac{d\theta}{dv} (\mu - \mu_1).$$

Macht man nun *die sehr wahrscheinliche Hypothese*, daß in einem Punkt der Kapillarschicht der thermische Druck um so größer ist, je größer die Dichte in dem betrachteten Punkt, so kann man durch folgende Überlegung mit Hilfe von Gleichung (F) auf die einfachst denkbare Form der theoretischen Isotherme schließen.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 60. 1906.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 618. 1904.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 60. 1906.

In der Tat gibt es eine Kapillartension, deren Größe wir als die Laplacesche Kapillarkonstante kennen. Es gibt also in der Kapillarschicht eine Abweichung vom Pascalschen Gesetz. In den Ebenen, welche die Kapillarschicht „begrenzen“, ist:

$$\frac{dV}{dh} \quad \text{und} \quad \frac{d^2V}{dh^2} = 0.$$

Für diese Punkte (oder Ebenen), welche mit den Punkten *H* und *K* der Fig. 2 korrespondieren, ist kraft Gleichung (B) also:

$$-\frac{dp_2}{dv} = 0.$$

Die Abweichung vom Pascalschen Gesetz wird gemessen durch die Differenz der Drucke p_1 und p_2 bez. in einer Richtung senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht. Die einfachste Annahme über die Beschaffenheit von p_1 und p_2 ist also folgende: In den Punkten *H* und *K* ist $p_1 = p_2$ und $dp_2/dv = 0$ und in allen übrigen Punkten:

$$p_1 > p_2.$$

Die einfachst denkbare Form für die Kurve, welche p_2 als Funktion von $v = 1/\rho$ darstellt, ist also die Kurve *HUWBVK* der Fig. 2. Der Ausdruck dp_2/dv wird also wenigstens in drei Punkten *H*, *W* und *K* Null. Hieraus folgt nun unmittelbar mit Hilfe der Gleichung (F) derselbe Schluß für die Größe $\mu - \mu_1$. Die Fläche *NHQDOH* (Fig. 1) wird also wenigstens in drei Punkten der theoretischen Isotherme Null. Die einfachst denkbare Theorie der Kapillarschicht ist also nur vereinbar mit der Thomsonschen Form der theoretischen Isotherme.

Wäre die Zustandsgleichung für die *homogene* Phase bekannt, so könnte man hieraus auf folgende Weise die Gleichung der Kurve *HUWBVK* (Fig. 2) bestimmen.

Die Kohäsionen bez. in der Richtung und senkrecht auf die Oberfläche der Kapillarschicht sind:

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{\lambda^2} \right\}$$

und

$$S_2 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2} \right\},$$

wo V das Potential der Attraktionskräfte zwischen den Volum-

elementen bedeutet.¹⁾ Da nun in jeder der beiden Richtungen der hydrostatische Druck die Differenz zwischen dem thermischen Druck θ und der Kohäsion ist, so werden die hydrostatischen Drucke bez. in beiden Richtungen:

$$p_1 = \theta + \frac{1}{8\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{8\pi f \lambda^2}$$

und

$$p_2 = \theta - \frac{1}{8\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{8\pi f \lambda^2},$$

und hieraus:

$$(1a) \quad \frac{p_1 + p_2}{2} = \theta - \frac{V^2}{8\pi f \lambda^2},$$

oder, da $2\pi f \lambda^2 = a$:

$$(1b) \quad \frac{p_1 + p_2}{2} = \theta - \frac{V^2}{4a}.$$

(Für eine *homogene* Phase ist $p_1 = p_2$ und $V = -2a\rho$ (Gauss), wenn ρ die Dichte darstellt. Durch Substitution in der letzten Gleichung also: $p_1 = \theta - a\rho^2$.) Der thermische Druck ist für einen Punkt der Kapillarschicht bei einer bestimmten Temperatur nur eine Funktion der Dichte und kann der Zustandsgleichung für die *homogene* Phase entnommen werden. Die einfachste Gleichung nun, welche die Eigenschaften der homogenen Phase *nach allen Seiten hin* qualitativ genügend beschreibt, ist die *van der Waals'sche* in ihrer einfachen Gestalt, wo b als eine Konstante und a als eine Temperaturfunktion betrachtet wird. Für θ in (1) schreiben wir deshalb:

$$\theta = \frac{RT}{v-b}.$$

Gleichung (1) wird also:

$$(2) \quad \frac{p_1 + p_2}{2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{V^2}{4a}.$$

Zwischen dem thermischen Druck θ , dem Potential V und der Dichte ρ besteht weiter die Beziehung²⁾:

$$d\theta = -\rho dV,$$

oder:

$$dV = -v d\theta = -vd \frac{RT}{v-b} = -RTvd \frac{1}{v-b}.$$

1) G. Bakker, Ordentliche Versammlung der naturph. Abt. der Koninkl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam, Nov. 1899 und Ann. d. Phys. 20. p. 42. 1906

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 476. 1905. Vgl. oben.

Durch Integration findet man für einen Punkt der Kapillarschicht:

$$(3) \quad V - V_1 = R T \log \frac{v - b}{v_1 - b} - R T b \left(\frac{1}{v - b} - \frac{1}{v_1 - b} \right),$$

wo der Index sich auf die homogene flüssige Phase bezieht. Weiter ist

$$V_1 = -2 a \varphi_1 = -\frac{2 a}{r_1}.$$

Durch Substitution in (2) also:

$$(4) \quad \left\{ \frac{p_1 + p_2}{2} = \frac{R T}{v - b} - \frac{1}{4 a} \left\{ R T \log \frac{v - b}{v_1 - b} + R T b \frac{v - v_1}{(v - b)(v_1 - b)} - \frac{2 a}{v_1} \right\} \right\}.$$

Da für eine bestimmte Temperatur p_1 (der Dampfdruck) eine Konstante ist, so gibt also (4) die Beziehung zwischen p_2 und v . Diese Gleichung *bestimmt* also die Form der Kurve $H U W B V K$. Man überzeugt sich leicht, daß einerseits für $p_2 = p_1$ und $v = v_1 =$ Flüssigkeitsvolum und andererseits für $p_2 = p_1$ und $v = v_2 =$ Dampfvolum, die Gleichung (4) bez. übergeht in:

$$p_1 = \frac{R T}{v_1 - b} - \frac{a}{v_1^2}$$

und

$$p_1 = \frac{R T}{v_2 - b} - \frac{a}{v_2^2}.$$

(Eingegangen 26. Juni 1906.)

5. Über die Breite der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip; von Otto Schönrock.

1. Einleitung.

Von der Firma Heraeus in Hanau wurden der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt — Abteilung II — einige Quarzglas-Metall dampflampen behufs Prüfung auf Brauchbarkeit und Lebensdauer zur Verfügung gestellt¹⁾. Da diese ähnlich der Quecksilberlampe besonders zur Erzeugung von homogenem Licht geeignet sind, so war es natürlich, das ausgesandte Licht vor allem auf seine Interferenzfähigkeit zu untersuchen, die hauptsächlich durch die Breite der einzelnen Spektrallinien bedingt wird. Während die Resultate solcher Versuche einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben mögen, soll an dieser Stelle nur vom theoretischen Standpunkte aus die Breite der Linien behandelt werden, und zwar weil auf diesem Gebiete in der Literatur eine ziemliche Unsicherheit herrscht. Diese ist auch durch die ausführliche Darstellung dieses Gegenstandes in Kayzers²⁾ verdienstvollem Handbuche der Spektroskopie nicht beseitigt.

Die Verwirrung entstand kurz folgendermaßen. Auf Grund des Dopplerschen Prinzips leitete Lord Rayleigh³⁾ in eleganter Weise einen Ausdruck für die Breite einer Spektrallinie her. Diese Berechnung benutzte Michelson⁴⁾ in einer seiner bekanntesten Abhandlungen, um die durch Interferenzversuche praktisch ermittelten Linienbreiten mit ihren theoretischen Werten zu vergleichen, wobei sich eine gute Über-

1) Vgl. Tätigkeitsbericht, Zeitschrift f. Instrumentenkunde 26. p. 187. 1906.

2) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. 1900; 2. 1902. Leipzig, S. Hirzel.

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 27. p. 298. 1889.

4) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34. p. 280. 1892.

einstimmung ergab, welche später noch durch eine andere Arbeit desselben Verfassers ¹⁾ bestätigt wurde. Auf dieses Resultat wird in Zeitschriften und Lehrbüchern oft verwiesen.

Nun sind aber Michelsons Berechnungen nicht einwandfrei. Während Lord Rayleigh die benutzten Buchstaben genau definiert, ist dies bei Michelson leider nicht der Fall. Darauf dürfte es wohl zurückzuführen sein, daß er bei der Übernahme der Rayleighschen Schlußgleichung vergißt, einen Faktor 2 anzubringen. Wegen dieses Versehens müßten die berechneten theoretischen Linienbreiten alle halbiert werden, so daß also die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie in die Brüche geht. Einem späteren freundlichen Schreiben von Lord Rayleigh verdanke ich den Hinweis, daß auf diesen Irrtum gelegentlich schon Godfrey ²⁾ aufmerksam gemacht hat. Dieser meint, Bezug nehmend auf Michelsons Arbeit in *Phil. Mag.* (5) **34**. p. 280. 1892, daß die beobachteten Linienbreiten nur zum Teil (bis herab zu $\frac{1}{4}$ des Betrages) durch das Dopplersche Prinzip erklärt werden können. Dieser Ansicht möchte ich mich indessen nicht anschließen, da man bei gehöriger Berücksichtigung der Dampfdichten zu einem anderen Resultat gelangt.

Bisher pflegte man die Michelsonschen Versuche als einen der direktesten Beweise für die Richtigkeit der kinetischen Gastheorie anzuführen. Dies würde natürlich nicht mehr möglich sein, wenn es sich herausstellt, daß das Dopplersche Prinzip nicht die Hauptursache für die Breite der Linien gibt. Dann geriete man aber auch in Unsicherheit über die wahre, in einer Spektrallinie vorhandene Intensitätsverteilung als Funktion der Schwingungszahl, eine Beziehung, die zu ermitteln wohl eines der Hauptziele in der Spektroskopie ist. Aus diesen Gründen dürfte es nicht als unwichtig erscheinen, die Michelsonschen Resultate einem neuen Vergleich mit der Theorie zu unterziehen.

1) A. A. Michelson, *Astrophys. Journ.* **2**. p. 251. 1895.

2) Charles Godfrey, On the application of Fourier's double integrals to optical problems. *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London* **195A**. p. 329. 1901. In dieser Arbeit erhebt der Verfasser auch einen Einwand gegen Lord Rayleighs Gleichung; dieser widerlegt den Einwand in *Proc. of the Royal Soc. of London* **76A**. p. 440. 1905.

2. Linibreite bei der Annahme, daß alle Moleküle gleiche Geschwindigkeit hätten.

Da die Linienspektren charakteristisch für die chemischen Elemente sind, so denkt man sich die Emissionszentren an das Molekül oder das Atom geknüpft. Weil nun nach der kinetischen Gastheorie die Moleküle sich mit beträchtlichen Geschwindigkeiten im Raume bewegen, so wird, selbst wenn alle Zentren die gleiche, durch die Wellenlänge λ_0 in Luft gemessene Schwingung erregen, doch entsprechend dem Dopplerschen Prinzip im Visionsradius ein ganzer Schwingungsbezirk zur Wirksamkeit gelangen. Dies sei, wie zunächst vorausgesetzt werden soll, der einzige Grund für die Linienbreite. Es werde demnach angenommen, daß die Störung bei Zusammenstößen der Molekeln, ihre Rotation, die zeitliche Dämpfung der emittierenden Schwingung etc. keinen merklichen Beitrag zur Linienbreite liefern, und daß ferner die elektrischen Kräfte unberücksichtigt bleiben dürfen, obwohl es sich hier um Elektrolumineszenz, d. i. das Leuchten von Dämpfen infolge elektrischer Vorgänge handelt.

Um die Störung durch die Zusammenstöße der Moleküle möglichst herabzusetzen, muß die Dampfdichte ziemlich klein gewählt werden, der Druck also nur wenige Millimeter betragen. Daher ist es gestattet, auf die gasförmigen Substanzen die Gesetze für ideale Gase anzuwenden. Andererseits darf aber der Grad der Verdünnung auch nicht so groß sein, daß die Anschauungen der modernen Gastheorie ungültig werden.

Der erste, welcher einen Ausdruck für die endliche Breite der Spektrallinien ableitete, war Lippich¹⁾. Er nimmt dabei an, daß alle Moleküle mit gleicher Geschwindigkeit gleichmäßig nach allen Richtungen im Raume fliegen. Man erhält dann einen Spektralstreifen, dessen in Wellenlängen ausgedrückte Breite Δ durch die Gleichung

$$(1) \quad \Delta = \frac{2 \lambda_0 q}{c}$$

gegeben wird. Hierin bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit in Luft und q die obige Geschwindigkeit der Molekeln, deren

1) F. Lippich, Pogg. Ann. 139. p. 465. 1870.

Quadrat gleich dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate \bar{q}^2 ist. * Dabei ergibt sich die Verteilung der Intensität i des Lichtes so, daß innerhalb des Streifens Δ überall i konstant, außerhalb Δ aber i gleich null ist. Lippich berechnet auch die Δ speziell¹⁾ für Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Ganz dasselbe Resultat veröffentlichte später Pfaundler²⁾, der erst unmittelbar vor Absendung der letzten Korrektur Lippichs Arbeit bemerkte.

Entsprechend den beiden letzten Absätzen ist die Darstellung in Kayzers Spektroskopie 2. p. 316 zu berichtigen.

3. Linienbreite bei Zugrundelegung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes.

Läßt man die Annahme, daß alle Molekeln gleiche Geschwindigkeit haben, fallen und geht bei der Berechnung von dem Maxwell'schen Geschwindigkeits-Verteilungsgesetze aus, so gelangt man nach Lord Rayleigh³⁾ zu der folgenden Intensitätsverteilung in der Spektrallinie, wobei für λ_0 die Intensität $i = 1$ gesetzt ist:

$$(2) \quad i = e^{-\beta \lambda_0^2 c^2 n^2}.$$

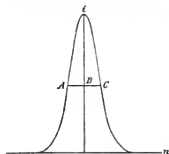
In dieser Exponentialfunktion ist die Größe β mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{q} eines Moleküls durch die Beziehung

$$(3) \quad \bar{q} = \frac{2}{\sqrt{\pi \beta}}$$

verbunden, während n die Änderung der reziproken Wellenlänge bezeichnet, d. h.

$$(4) \quad n = \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}$$

ist. Trägt man als Abszissen die Werte für n , als Ordinaten die i auf, so erhält man eine Intensitätskurve von der Form der nebenstehenden Figur.



1) Seine Zahlenwerte, die sich auch in Kayzers Spektroskopie 2. p. 316 finden, sind indessen durch Druckfehler entstellt.

2) L. Pfaundler, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 76, II. p. 852. 1877.

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 27. p. 298. 1889.

Zur experimentellen Prüfung der Gleichung (2) können Interferenzversuche dienen. Man denke sich Haidingersche Interferenzringe erzeugt, jedoch auf solche Weise, daß in jedem Punkte des Gesichtsfeldes nur zwei Strahlenbüschel von gleicher Intensität miteinander interferieren, wie dies beim Michelsonschen Interferometer zutrifft oder auch praktisch der Fall ist, wenn z. B. mit einer von unversilberten Glasflächen begrenzten Luftplatte im reflektierten Lichte bei kleinen Einfallswinkeln gearbeitet wird. Bezeichnet man dann die in der Mitte eines dunklen Interferenzstreifens vorhandene Intensität mit J_1 , diejenige in der Mitte des benachbarten hellen Streifens mit J_2 , so wird als Sichtbarkeit V der Interferenzen das Verhältnis

$$(5) \quad V = \frac{J_2 - J_1}{J_2 + J_1}$$

definiert, welches experimentell bestimmt werden kann.

Die beiden interferierenden Strahlenbündel mögen den Wegunterschied X besitzen, der also bei Benutzung einer Luftplatte gleich ihrer doppelten Dicke gesetzt werden kann. Als dann ergibt sich für V theoretisch der Wert

$$(6) \quad V = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} i \cos(2\pi n X) dn}{\int_{-\infty}^{\infty} i dn},$$

woraus mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3)

$$(7) \quad V = e^{-\frac{\pi^2 X^2}{\beta \lambda_0^2 c^2}} = e^{-\frac{\pi^2 X^2 (\bar{q})^2}{4 \lambda_0^2 c^2}}$$

folgt.

4. Experimentelle Bestimmung der Halbweite einer Linie.

Um den Vergleich zwischen den wirklich beobachteten und theoretisch berechneten Werten von V , die eine Funktion von X sind, möglichst einfach zu gestalten, kann man nach Michelson¹⁾ den Begriff der Halbweite einer Spektrallinie einführen. Ähnlich wie nach Gleichung (2) $i = 1$ für $n = 0$ ist, ergibt sich nach Gleichung (7) $V = 1$ für $X = 0$, wie es

1) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34, p. 280. 1892.

ja auch sein muß, da bei kleinen Gangunterschieden praktisch die Minima vollständige sind, d. h. in Gleichung (5) $J_1 = 0$ ist, auch wenn das Licht nicht völlig homogen ist. Nun sei

$$i = \frac{1}{2} \text{ für } n = n_1,$$

$$V = \frac{1}{2} \text{ für } X = X_1,$$

dann lassen sich die Gleichungen (2) bez. (7) in der Form schreiben:

$$(8) \quad i = 2 \frac{-n^2}{n_1^2},$$

$$(9) \quad V = 2 \frac{-X^2}{X_1^2}.$$

Durch die Größe $n_1 = AB = BC$ (Figur) wird demgemäß die ganze Intensitätsverteilung in der Spektrallinie gegeben. Beobachtet man aber X_1 , so läßt sich daraus n_1 folgendermaßen berechnen. Die Gleichungen (2) und (8) logarithmiere man für die Basis e :

$$(10) \quad \begin{aligned} li &= -\beta \lambda_0^2 c^2 n^2 = \frac{-n^2}{n_1^2} l2, \\ \beta \lambda_0^2 c^2 &= \frac{l2}{n_1^2}. \end{aligned}$$

Dann wird nach Gleichung (7)

$$(11) \quad V = e^{\frac{-n^2 X^2 n_1^2}{l2}}.$$

Durch Logarithmieren der Gleichungen (11) und (9) erhält man schließlich

$$(11a) \quad lV = \frac{-n^2 X^2 n_1^2}{l2} = \frac{-X^2}{X_1^2} l2,$$

$$(12) \quad n_1 = \frac{l2}{n X_1}.$$

Die in Wellenlängen ausgedrückte Größe $AB = BC$ heiße nun die Halbweite δ der Linie¹⁾. Zu n_1 gehöre λ_1 , d. h. es sei nach Gleichung (4)

$$(13) \quad n_1 = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1},$$

1) Um Lesern, die auf die Original-Arbeiten Michelsons zurückgehen wollen, viel Mühe zu ersparen, sei bemerkt, daß dieser in der auch hier noch heranzuziehenden Abhandlung in *Astrophys. Journ.* 2. p. 251. 1895 bei den Rechnungen mit δ die doppelte Halbweite, d. h. die Weite AC bezeichnet; dagegen sind wieder in seiner Fig. 2 nicht die

dann wird, wenn man bedenkt, daß δ sehr klein gegen λ_0 ist, und noch Gleichung (12) berücksichtigt,

$$(14) \quad \delta = \lambda_1 - \lambda_0 = (\lambda_1 - \lambda_0) \frac{\lambda_0^2}{\lambda_0 \lambda_1} = n_1 \lambda_0^2 = \frac{12 \lambda_0^2}{\pi X_1} = \frac{0,22064 \lambda_0^2}{X_1}.$$

Nach dieser Gleichung findet man aus X_1 die beobachtete Halbweite δ .

5. Theoretische Berechnung der Halbweite.

Aus Gleichung (10) folgt mit Hilfe von Gleichung (3)

$$(15) \quad n_1^2 = \frac{\pi 12 (\bar{q})^2}{4 \lambda_0^2 c^2},$$

also nach Gleichung (14)

$$(16) \quad \delta = n_1 \lambda_0^2 = \frac{\bar{q} \lambda_0 \sqrt{\pi 12}}{2 c}.$$

Da die Gastheorie

$$(17) \quad (\bar{q})^2 = \frac{8}{3 \pi} \bar{q}^2$$

lehrt, so wird Gleichung (16)

$$(18) \quad \delta = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2 12}{3}} \sqrt{\bar{q}^2}.$$

Nun lautet die allgemeine Zustandsgleichung eines idealen Gases, wenn p den Druck, ρ die auf Wasser von 4° bezogene Dichte, T die absolute Temperatur, m das Molekulargewicht (für Sauerstoff gleich 32) und R die absolute Gaskonstante bezeichnet,

$$(19) \quad p = \frac{R \rho T}{m}.$$

Ans dieser Gleichung und der durch die Gastheorie gegebenen Beziehung

$$(20) \quad p = \frac{1}{3} \rho \bar{q}^2$$

ergibt sich

$$(21) \quad \bar{q}^2 = \frac{3 R T}{m}$$

Weiten, wie im Texte angegeben, sondern die Halbweiten eingetragen, wie mit Sicherheit aus der Kurve für H und auch für Li zu schließen ist. Für die anderen Elemente dürfen übrigens aus dieser Figur keine Halbweiten bei kleinen Drucken entnommen werden, da an dieser Stelle die Wiedergabe der Zeichnung ziemlich ungenau ausgefallen ist. Dieser Anmerkung entsprechend sind auch in Kaysers Spektroskopie 2. p. 344 und 345 zu verbessern.

und somit nach Gleichung (18)

$$(22) \quad \delta = \frac{\sqrt{2} R l^2}{c} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Im absoluten cm g sec-Maßsystem, das auch, um Irrtümern vorzubeugen, für die Wellenlängen benutzt werden möge, ist nun

$$R = 83155 \cdot 10^3, \quad c = 29980 \cdot 10^6,$$

so daß Gleichung (22) übergeht in

$$(23) \quad \delta = 0,035813 \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}},$$

worin

$$(24) \quad T = t + 273,09$$

ist, wenn t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet.

6. Wirksame Breite einer Linie.

Bevor auf den Vergleich zwischen den beobachteten und nach Gleichung (23) berechneten Halbweiten näher eingegangen werde, möge noch kurz die wirkliche Breite einer Spektrallinie besprochen werden. Diese Breite ist, im Gegensatze zu den wohl definierten Halbweiten, entsprechend der Gleichung (2) nicht genau bestimmbar, sie wird vielmehr für das Auge oder die photographische Platte von den Versuchsbedingungen, wie Helligkeit der Linie, Hintergrundsbeleuchtung etc., abhängen. Man dürfte aber wohl nicht zu weit greifen, wenn man annimmt, daß unter gewöhnlichen Umständen noch 5 Proz. der maximalen Helligkeit der Linie zur Wirksamkeit kommen werden. Demgemäß werde als wirksame Breite Δ diejenige betrachtet, welche bis zu den Stellen reicht, wo $i = 0,05$ ist.

Um die zwischen der Halbweite δ und der wirksamen Breite Δ bestehende Beziehung zu erhalten, setzen wir

$$(25) \quad n = a n_1,$$

so daß Gleichung (8) wird

$$(26) \quad i = 2^{-a^2}$$

und

$$(27) \quad a = \sqrt{\frac{-\log i}{\log 2}}.$$

Für den bestimmten Wert von i wird dann entsprechend Gleichung (14)

$$(28) \quad \Delta = 2 \pi \lambda_0^2 = 2 a n_1 \lambda_0^2 = 2 a \delta.$$

Aus dieser Gleichung folgt, da für $i = 0,05$ sich $2a = 4,2$ ergibt,

$$(29) \quad \Delta = 4,2 \delta.$$

Der Wert von Δ wird übrigens nicht wesentlich geändert, wenn i beträchtlich anders gewählt wird. So ergibt der wohl sicher zu große Wert $i = 0,1$ noch $\Delta = 3,6 \delta$, während $i = 0,01$ den Betrag $\Delta = 5,2 \delta$ liefert.

Wird nun in Gleichung (29) der Wert von δ nach Gleichung (18) eingesetzt, so erhält man

$$(30) \quad \Delta = 4,2 \sqrt{\frac{2 l 2}{3} \frac{\lambda_0}{c} \frac{V q^2}{c}} = \frac{2,9 \lambda_0}{c} \sqrt{q^2}.$$

Hiernach ergibt sich die wirksame Breite etwas größer, als wenn man die Breite nach Gleichung (1) berechnet, einer Gleichung, die ja aber nicht zutreffend ist.

7. Die Versuche von Michelson.

Michelson stellt seine Versuche in der Weise an, daß er die Deutlichkeit der Interferenzfransen schätzt und daraus nach Anbringung von Korrekturen die Sichtbarkeit V ableitet. Diese Schätzungen sind naturgemäß ziemlich ungenau, da sie mit der Schärfe und Anzahl der Streifen, der Wellenlänge, der Lichtstärke, dem Beobachter und anderen Versuchsbedingungen variieren. Nichtsdestoweniger ist Michelson der Ansicht, daß die Fehler in V nur selten 10 Proz. überschreiten dürften. Nach dieser Angabe läßt sich in den einfachsten der untersuchten Fälle die Genauigkeit von δ in folgender Weise schätzen.

Durch Differentiation der Gleichung (11a) bekommt man

$$\frac{dV}{V} = \frac{-2X}{X_1^2} l 2 dX = 2 l V \frac{dX}{X},$$

also in der Nähe von $X = X_1$, wo $V = \frac{1}{2}$ ist,

$$\frac{dV}{V} = 2 l \left(\frac{1}{2} \right) \frac{dX_1}{X_1} = -2 l 2 \frac{dX_1}{X_1}.$$

Aus Gleichung (14) folgt nun

$$\frac{d\delta}{\delta} = \frac{-dX_1}{X_1} = \frac{1}{2 l 2} \frac{dV}{V} = 0,72 \frac{dV}{V}.$$

Mithin ergibt sich, weil $dV/V = 0,1$ ist, $d\delta/\delta = 0,072$, d. h. δ auf etwa 7,2 Proz. genau.

Bedeutend komplizierter und schwieriger werden aber die Messungen, wenn nicht eine einzige Linie vorhanden ist, sondern vielmehr die Linie von Trabanten begleitet wird, wie dies ja meistens der Fall zu sein pflegt. Es ist indessen auch dann möglich, aus der beobachteten Sichtbarkeitskurve (V als Funktion von X) Schlüsse auf die Halbweiten der Linie und ihrer Begleiter zu ziehen, indem man Funktionen aufstellt, welche praktisch die beobachtete Sichtbarkeitskurve ergeben, und die wieder Größen X_1 enthalten, die man also beobachtet hätte, wenn die betreffende Linie für sich allein benutzt worden wäre.

Theoretisch müßten nach Gleichung (23) die sämtlichen Komponenten einer Spektrallinie die gleiche Halbweite besitzen, weil λ_0 für alle nahezu konstant ist. Diese Forderung fand Michelson auch zumeist bestätigt, nur in einigen Fällen hat er für X_1 verschiedene Werte annehmen zu müssen geglaubt. Wo dies geschehen ist, werden im folgenden diese einzelnen Werte angeführt werden.

An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß sich Versuche ähnlich denen von Michelson jetzt mit bei weitem größerer Sicherheit, als es damals möglich war, anstellen lassen würden. Einerseits ist man mit Hilfe der Dispersionsapparate hoher Auflösungskraft in der Lage, die Zahl der Komponenten, ihren gegenseitigen Abstand und die ungefähren Intensitätsverhältnisse unter einander vorher zu bestimmen, andererseits kann man mittels der Extinkteur genannten Vorrichtung von Hamy¹⁾ einzelne Trabanten isolieren und sich so homogenes Licht höherer Ordnung herstellen, wodurch eine viel größere Sicherheit in den Versuchsergebnissen erzielt wird. Auch die Sichtbarkeit V wird man genauer ermitteln können, wenn man direkt photometriert, was nach meinem Dafürhalten keine besonderen Schwierigkeiten bieten dürfte. Man könnte dabei z. B. in folgender Weise verfahren. Im Gesichtsfelde wird ein verschieb- und verstellbares Diaphragma angebracht, dessen eine Hälfte als Vergleichsfeld dient, das sein Licht mittels eines Reflexionsprismas von derselben monochromatischen Lichtquelle erhält, die zur Erzeugung der Interferenzstreifen benutzt wird. Durch Einschaltung etwa eines rotierenden Sektors in

1) Maurice Hamy, Compt. rend. 125. p. 1092. 1897.

den Strahlengang wird dann die Helligkeit des Vergleichsfeldes meßbar geändert. Da man ferner in den eingangs erwähnten Quarzglas-Metaldampflampen jetzt über Lichtquellen von ganz bedeutender und dabei doch zeitlich konstanter Intensität verfügt, so dürfte es nicht schwer sein, die Halbweiten vieler Linien beträchtlich genauer als bisher zu bestimmen.

8. Vergleichung unter der Annahme, daß die Moleküle die Träger der Emissionssentren sind.

Zu dem Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Halbweiten δ sollen zunächst die Elemente herangezogen werden, über welche Michelson in Phil. Mag. (5) 34. p. 280. 1892 etwas ausführlichere Angaben gemacht hat. Es sind dies die folgenden sieben Elemente: Wasserstoff, Sauerstoff, Natrium, Zink, Kadmium, Quecksilber und Thallium. Sie wurden in Vakuumröhren durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht, wobei erforderlichenfalls die Lampen durch Bunsenbrenner genügend stark erwärmt wurden. Die Röhren waren mit den reinen Elementen beschickt, bis auf Thallium, wo Thalliumchlorid zur Benutzung kam. Wie nach Abschnitt 2 erforderlich, war der Druck in allen Fällen sehr klein; so betrug er beim Wasserstoff 1 mm, beim Quecksilber 2 mm.

Während bekanntlich Wasserstoff, Sauerstoff und Natriumdampf zweiatomig sind, haben sich die Dämpfe von Zink, Kadmium und Quecksilber als einatomig erwiesen. Ebenso darf der Dampf von Thallium als einatomig genommen werden, weil die Metalle in ihren metallischen Lösungen meist einatomig auftreten.

In der folgenden Tab. 1 sind die beobachteten und berechneten Halbweiten zusammengestellt. Beim Natrium wurden die beiden gelben *D*-Linien 5896 und 5890 fortgelassen, da für diese Michelson keine konstanten Resultate erzielen konnte. Besonders eingehend wurde H 6563 untersucht, zumal was die Abhängigkeit der Halbweite vom Druck betrifft; aus diesem Grunde wurde in die Tabelle der dem Drucke null entsprechende Wert von X_1 aufgenommen. Da ferner nach Gleichung (23) die Größe δ/λ_0 nur von T und m , nicht aber mehr von λ_0 abhängt, so sind in der Tabelle auch die Werte von δ/λ_0 aufgeführt.

Tabelle 1.

Element	m	t	λ_0 in cm	X_1 in cm	δ in cm beobachtet nach Gl. (14)	δ beobachtet nach Gl. (14)	δ in cm berechnet nach Gl. (23)	δ berechnet nach Gl. (23)
H_2	2,016	50	0,0,6563	2,02	0,0,47	0,0,072	0,0,30	
			0,0,4861	0,85	0,0,61	(0,0,126)	0,0,22	
					Mittel	0,0,99		0,0,45
O_2	32	600	0,0,6158	3,4	0,0,25	0,0,40	0,0,12	0,0,19
Na_2	46,10	250	0,0,6154	6,6	0,0,13	0,0,206	0,0,1674	
			0,0,5688	6,2	0,0,12	0,0,202	0,0,169	
			0,0,5149	4,4	0,0,13	0,0,258	0,0,162	
			0,0,4984	5,5	0,0,10	0,0,200	0,0,160	
					Mittel	0,0,22		0,0,12
Zn_1	65,4	900	0,0,6362	6,6	0,0,14	0,0,218	0,0,196	
			0,0,4811	4,7	0,0,11	0,0,226	0,0,178	
					Mittel	0,0,22		0,0,15
Cd_1	112,4	280	0,0,6438	13,8	0,0,166	0,0,103	0,0,151	
			0,0,5086	12,0	0,0,1648	0,0,094	0,0,140	
			0,0,4800	6,4	0,0,179	(0,0,165)	0,0,138	
					Mittel	0,0,12		0,0,79
Hg_1	200,0	140	0,0,5791	20,0	0,0,1870	0,0,064		
				26,0	0,0,1285	0,0,049		
				Mittel	0,0,133		0,0,1930	
			0,0,5770	12,6	0,0,1583	0,0,101		
				18,3	0,0,1401	0,0,070		
				Mittel	0,0,149		0,0,1930	
			0,0,5461	28,0	0,0,129	0,0,052	0,0,128	
			0,0,4838	7,4	0,0,1566	(0,0,130)		
Tl_1	204,1	250	0,0,6351	18,8	0,0,16336	0,0,628		
				24,6	0,0,16257	0,0,480		
				Mittel	0,0,1630	0,0,55	0,0,131	0,0,57

Wie die Tabelle lehrt, besteht bei den zweiatomigen Körpern nirgends Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Größen. Dagegen ist diese bei den einatomigen Substanzen für Hg 5791 und 5461 sowie für Tl eine sehr gute und auch für die übrigen Linien wohl genügend, wenn man die Schwierigkeit der Messungen bedenkt. Stärkere Abweichungen zeigen nur die Werte für Cd 4800 und Hg 4358. Gerade diese beiden Linien im Blau waren aber verhältnismäßig schwach und daher schwierig zu prüfen, während die gute Übereinstimmung zeigenden Linien, nach den Angaben Michelsons, besonders hell und auch leicht herstellbar waren.

Ebenso dürfte die viel bessere Übereinstimmung für die Cd-Linien gegenüber den Zn-Linien darin ihren Grund haben, daß die letzteren weniger genau geprüft wurden, weil die Zinklampe bis nahe zum Schmelzpunkt des Glases erhitzt werden mußte und daher nur wenige Beobachtungen ausgeführt werden konnten. Übrigens werde schon hier bemerkt, daß aus meinen Versuchen mit den reinen Zink oder reinen Kadmium enthaltenden Quarzglas-Lampen zu folgern ist, daß die Halbweiten der auf solche Weise erzeugten Linien tatsächlich nicht größer als die theoretischen Werte sind.

Ferner ist noch zu beachten, daß die Temperaturen t nur roh gemessen worden sind und wohl zumeist, wie auch Michelson glaubt, viel zu niedrig angesetzt sein werden.

Wenn man dies alles berücksichtigt, so machen es schon die Michelsonschen Versuche sehr wahrscheinlich, daß bei geringen Drucken die Linienbreite der einatomigen Dämpfe nur von der Bewegung der Moleküle oder, was in diesem Falle das Gleiche ist, von der der Atome herrührt.

9. Vergleichung unter der Annahme, daß die Atome die Träger der Emissionszentren sind.

Es bleibt also die Frage zu beantworten, warum bei den zweiatomigen Substanzen die beobachteten Halbweiten größer als die berechneten sind. Wenn nun für die einatomigen Körper die Zusammenstöße und Drehungen der Moleküle sowie die Dämpfung die Linienbreite nicht merklich beeinflussen, so liegt kein zwingender Grund vor zu der Annahme, daß bei mehratomigen Molekeln solche Einwirkungen zu berücksichtigen

seien. Denn macht man sich die neueren Anschauungen über den Elektrizitäts-Durchgang in Gasen zu eigen und betrachtet mit Stark als Emissionszentren die negativen Elektronen im positiven Ion, so ist es auch mit Bezug auf die Rotation wohl belanglos, ob das Ion ein- oder mehratomig ist.

Am einfachsten dürfte es jedenfalls sein, den Grund darin zu suchen, daß die leuchtenden Träger der positiven Ladung nicht die Moleküle, sondern die einzelnen Atome sind, also anzunehmen, daß der Dampf teilweise elektrisch dissoziiert wird. Die translatorische Bewegung dieser Atome wäre natürlich bedeutend größer als diejenige der Moleküle. Da in einem Gasgemenge die Geschwindigkeit einfach mit dem zugehörigen Partialdruck verbunden ist und nur von der Temperatur abhängt, so erhält man die Geschwindigkeit der Atome, wenn in Gleichung (21) an Stelle des Molekulargewichtes m das Atomgewicht m_1 gesetzt wird. Demnach ergibt sich dann die theoretische Halbweite entsprechend Gleichung (23) zu

$$(31) \quad \delta = 0,035813 \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m_1}}.$$

Die folgende Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung der so berechneten Halbweiten mit den beobachteten.

Tabelle 2.

Element	m_1	t	λ_0 in cm	δ in cm beobachtet nach Gl. (14)	$\frac{\delta}{\lambda_0}$ beobachtet nach Gl. (14)	δ in cm berechnet nach Gl. (31)	$\frac{\delta}{\lambda_0}$ berechnet nach Gl. (31)
H ₁	1,008	50	0,0,6563	0,0,47	0,0,072	0,0,42	
			0,0,4861	0,0,61	0,0,126	0,0,31	
				Mittel	0,0,99		0,0,64
O ₁	16	600	0,0,6158	0,0,25	0,0,40	0,0,16	0,0,26
Na ₁	23,05	250	0,0,6154	0,0,13	0,0,206	0,0,10	
			0,0,5688	0,0,12	0,0,202	0,0,097	
			0,0,5149	0,0,13	0,0,258	0,0,088	
			0,0,4984	0,0,10	0,0,200	0,0,085	
				Mittel	0,0,22		0,0,17

Die Tabelle zeigt jetzt auch für die zweiatomigen Gase H, O und für Na eine so gute Übereinstimmung wie früher für die einatomigen Metaldämpfe. Diese ist wieder vorzüglich für die besonders eingehend untersuchte helle Linie H 6563, sowie für die im Grün liegenden Linien Na 5688 und 4984. Eine größere Abweichung gibt die rote O-Linie; aber gerade für diese waren nach Michelsons Angaben die Beobachtungen unsicher, weil behufs Erzielung genügender Helligkeit so starke Ströme durch die Röhre geschickt werden mußten, daß diese häufig zerbrach; daher dürfte die Temperatur auch eine viel höhere gewesen sein, als angesetzt worden ist. Ferner erwähnt Michelson, daß für die blaue H-Linie 4861 nicht so übereinstimmende Beobachtungen wie für H 6563 erhalten werden konnten.

Betrachtet man mithin als die Träger der Emissionszentren die Atome, so braucht nur ihre translatorische Bewegung berücksichtigt zu werden, um die Linienbreite zu erklären.

Für H 6563 werde noch die Temperatur ermittelt, welche die völlige Gleichheit der beobachteten und berechneten Halbweite ergeben würde. Setzt man den beobachteten Wert $\delta = 0,047$ in Gleichung (31) ein, so folgt $T = 403$ und demgemäß $t = 130$. Diese Temperatur liegt aber vollkommen im Bereiche der Möglichkeit.

10. Vergleichung für die schwer verdampfbareren Metalle.

In *Astrophys. Journ.* 2. p. 251. 1895 gibt Michelson eine Tabelle, welche außer den sieben bereits erwähnten Elementen noch eine Anzahl anderer, schwer verdampfbarer Metalle aufführt, nämlich die folgenden zehn: Lithium, Magnesium, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Palladium, Silber, Gold und Wismut. Aus dieser Tabelle lassen sich die beobachteten Werte von δ/λ_0 entnehmen¹⁾. Nähere Angaben über die be-

1) In der Tabelle finden sich nämlich Werte für eine Größe r_1 angegeben. Aus diesen folgen die Werte δ/λ_0 nach der Gleichung

$$\frac{\delta}{\lambda_0} = \frac{r_1}{2 \cdot 10^5}.$$

nutzten Wellenlängen, sowie über die Temperaturen werden indessen von Michelson nicht gemacht.

Entsprechend ihrem Verhalten in metallischen Lösungen kann man die obigen Metalle, mit Ausnahme von Lithium, in Dampfform schon an und für sich als einatomig ansehen. Dagegen dürfte nicht leuchtender Lithiumdampf analog dem Natrium- und Kaliumdampf zweiatomig sein.

Die folgende Tab. 3 gibt die beobachteten und berechneten Werte für δ/λ_0 . Bei der Berechnung wurde stets die der Größenordnung nach wohl zutreffende Temperatur $t = 1500$ angenommen. Die leuchtenden Dämpfe wurden nämlich, wahrscheinlich mit alleiniger Ausnahme von Lithium, durch Erzeugung von Metallfunken im Vakuum erhalten, und zwar auf die folgende Weise. In einer bis auf einige Millimeter Druck leer gepumpten Glaskugel schleift ein an einer Feder befestigtes Stück des zu prüfenden Metalls auf einer sich drehenden, passend gearbeiteten Scheibe des gleichen Metalls so, daß ein durch diese Metallelektroden geleiteter Strom beständig geschlossen und geöffnet wird, wodurch jedesmal ein Lichtbogen entzündet wird.

Tabelle 3.

Element	m_1	$\frac{\delta}{\lambda_0}$	$\frac{\delta}{\lambda_0}$
		beobachtet	berechnet nach Gl. (31)
Li	7,03	0,0,60	0,0,57
Mg	24,36	0,0,82	0,0,81
Fe	55,9	0,0,25	0,0,20
Ni	58,7	0,0,25	0,0,20
Co	59,0	0,0,28	0,0,20
Cu	63,6	0,0,22	0,0,19
Pd	106,5	0,0,12	0,0,15
Ag	107,93	0,0,12	0,0,15
Au	197,2	0,0,11	0,0,11
Bi	208,5	0,0,75	0,0,10

Die Übereinstimmung in dieser Tabelle wird man für alle Elemente befriedigend nennen müssen, wenn man beachtet, daß hier die Beobachtungen sehr schwierig waren.

11. Berechnung der Temperaturen aus den beobachteten Halbweiten.

Die theoretische Gleichung (31) ermöglicht eine Berechnung der Temperaturen aus den beobachteten Halbweiten. Zu dem Zwecke schreibe man die Gleichung (31) in der Form

$$(32) \quad T = m_1 \left(\frac{\frac{\delta}{\lambda_0}}{0,0,35813} \right)^2.$$

In der folgenden Tab. 4 sind für alle siebzehn, vorher betrachteten Elemente die im Mittel beobachteten Werte von δ/λ_0 und die daraus berechneten Temperaturen t in C.-Graden zusammengestellt. Bei der Mittelbildung der beobachteten Werte von δ/λ_0 sind dieses Mal die in Tab. 1 eingeklammerten, unsicheren Werte für die blauen Linien nicht mitberücksichtigt worden.

Tabelle 4.

Element	m_1	$\frac{\delta}{\lambda_0}$ beobachtet	t in C.-Graden berechnet nach Gl. (32)	Atmo- sphärischer Siedepunkt in C.-Graden
H	1,008	0,0,72	130	(-253)
Li	7,03	0,0,60	1700	—
O	16	0,0,40	1700	(-183)
Na	23,05	0,0,22	600	742
Mg	24,36	0,0,32	1700	1100
Fe	55,9	0,0,25	2500	—
Ni	58,7	0,0,25	2600	—
Co	59,0	0,0,28	3300	—
Cu	63,6	0,0,22	2100	2100
Zn	65,4	0,0,22	2200	918
Pd	106,5	0,0,12	920	—
Ag	107,93	0,0,12	940	—
Cd	112,4	0,0,98	570	778
Au	197,2	0,0,11	1600	—
Hg	200,0	0,0,67	430	357
Tl	204,1	0,0,55	210	600
Bi	208,5	0,0,75	640	1435

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß man nicht zu Temperaturen gelangt, die außerhalb des Bereiches der Möglichkeit liegen. Die berechnete Temperatur braucht ja nur die mittlere Temperatur der strahlenden Atome zu sein, nicht etwa die der ganzen umgebenden Gasmasse. Zum Vergleich finden sich in der Tabelle die Siedepunkte für 760 mm Quecksilberdruck angegeben, soweit sie bekannt sind.

12. Temperatur im Falle der Erregung des Leuchtens durch elektrische Schwingungen.

Auf Grund der obigen Betrachtungen mögen noch die für die gewöhnliche Glimmentladung geltenden Schlüsse in einem speziellen Falle auch auf das Leuchten der Gase unter elektrischen Schwingungen übertragen werden. Gehrcke¹⁾ beobachtete mit dem Interferenzspektroskop unter Benutzung der Glasplatte $B^2)$, deren Dispersionsgebiet $\lambda_0/12000$ war, daß bei der Erregung durch den Schwingungskreis die Interferenzen sowohl für Linie H 6563 als auch für H 4861 verschwanden. Diese Erscheinung dürfte vollauf erklärlich sein, wenn man annimmt, daß die wirksame Breite der Linie gleich dem Dispersionsgebiet war. Will man diese Linienbreite allein auf Grund des Dopplerschen Prinzips erklären, so kommt man nach den weiter unten ausgeführten Berechnungen auf eine Temperatur von etwa elfhundert Grad, während Gehrcke siebzehntausend Grad als untere Grenze dafür angibt. Der Grund für diese Abweichung ist darin zu erblicken, daß Gehrcke einerseits von der Gleichung (1) ausgeht, die in nicht zulässiger Weise für alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit voraussetzt, und weil er andererseits nicht die

1) E. Gehrcke, Verhandl. d. Deutschen Physikal. Gesellschaft 6. p. 344. 1904.

2) E. Gehrcke u. O. von Baeyer, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1905. p. 1042; O. Lummer u. E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 10. p. 477. 1903; Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4. p. 83. 1904. — Das Auflösungsvermögen dieser Platte beträgt übrigens 288 000 und nicht, wie in der Abhandlung p. 345 (Verhandl. d. Deutschen Physikal. Gesellsch. 6. 1904) angegeben, 228 000; diese Zahl ist aus Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4. p. 83. 1904 herübergenommen, aber wegen eines Druckfehlers unrichtig.

Atome, sondern die Moleküle als die Träger des Leuchtens betrachtet und endlich annimmt, daß die benutzten Wasserstofflinien nicht doppelt, sondern einfach sind. Hiermit ist aber die von ihm vorher in seiner Publikation geäußerte Ansicht nicht vereinbar, daß die Michelsonschen Beobachtungen und Rechnungen im Falle der Glimmentladung zu Temperaturen führen, die mit den neueren, auf ganz anderer Grundlage beruhenden Ergebnissen im Einklang sind.

Zunächst möge die Rechnung für H 6563 durchgeführt werden. Die wirksame Breite des ganzen Linienkomplexes soll

$$\frac{\lambda_0}{12000} = \frac{0,0,6563}{12000} = 0,0,547$$

betragen¹⁾. Nun hat Michelson²⁾ gefunden, das H 6563 aus zwei Komponenten, deren Intensitäts-Verhältnis 7:10 ist, besteht und sich der Abstand ihrer Mitten zu

$$\frac{\lambda_0^2}{3,0} = 0,0,144$$

ergibt. Nach Abschnitt 8 war für den Druck null $\delta = 0,0,47$ und somit nach Gleichung (29) $\Delta = 0,0,20$ beobachtet. Demgemäß ist schon bei sehr kleinem Druck und niedriger Temperatur bereits jede einzelne Komponente so verbreitert, daß beide zusammenfließen. Aus diesem Grunde ist es eben so schwer, diese Linie trotz des großen Abstandes der Komponenten im Spektroskop doppelt zu sehen. Übrigens ist die von Michelson gegebene Struktur für H 6563 aufs beste von Janicki³⁾ bestätigt worden.

Die Überlegung zeigt, daß im vorliegenden Falle die wirksame Breite jeder Komponente gleich der Differenz

$$0,0,547 - 0,0,144 = 0,0,403$$

und daher nach Gleichung (29) die Halbweite gleich

$$\frac{0,0,403}{4,2} = 0,0,960$$

1) Bei schmalen Linien ist auch zu berücksichtigen, daß selbst eine leuchtende Linie bei der optischen Abbildung immer einen Streifen liefert.

2) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34. p. 288. 1892.

3) L. Janicki, Ann. d. Phys. 19. p. 77. 1906.



ist. An dieser ist nun noch eine Korrektur wegen des Druckes anzubringen.

Bezeichnet p den Druck in Millimetern, so gilt bis zu 200 mm nach Michelson¹⁾ für H 6563 bei $T = 323$

$$\delta = 0,0_947 + 0,0_{11}93 p.$$

Da bei Gehrcke „die Dichte der Gase nur eine geringe war und höchstens einige Millimeter betrug“, so sei $p = 2$ gesetzt und die Druck-Korrektion gleich

$$0,0_{11}93 \cdot 2 = 0,0_{10}186.$$

Diese ist nun, weil man über eine merkliche Änderung der mittleren Weglänge der Atome nichts Sicheres aussagen kann, in erster Annäherung der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional. Wie sich später zeigen wird, ergibt sich etwa $T = 1500$. Die Korrektur wird also

$$0,0_{10}186 \sqrt{\frac{1500}{323}} = 0,0_{10}401.$$

Ist diese auch etwas unsicher, so ist das doch in Anbetracht ihres geringen Betrages belanglos.

Die allein durch die Bewegung der Atome nach dem Dopplerschen Prinzip verursachte Halbweite wird mithin

$$\delta = 0,0_9960 - 0,0_{10}401 = 0,0_9920.$$

Hieraus berechnet sich nach Gleichung (32)

$$t = 1270.$$

Für H 4861 ist

$$\frac{\lambda_0}{12000} = \frac{0,0_4861}{12000} = 0,0_8405.$$

Die auch hier ineinander fließenden Komponenten dieser Linie haben nach Michelson²⁾ das Intensitäts-Verhältnis 7:10 und die Entfernung

$$\frac{\lambda_0^2}{2,8} = 0,0_9844.$$

1) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34. p. 295. 1892; Astrophys. Journ. 2. p. 258. 1895.

2) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34. p. 289. 1892.

Daraus folgt die wirksame Breite

$$0,0_8405 - 0,0_8844 = 0,0_8321$$

und die unkorrigierte Halbweite

$$\frac{0,0_8321}{4,2} = 0,0_9764.$$

Die Abhängigkeit vom Druck ist ähnlich wie vorher. Die Korrektur, welche dem Quadrat der Wellenlänge proportional zu setzen ist, ergibt sich zu

$$0,0_{10}401 \left(\frac{0,0_44861}{0,0_46563} \right)^2 = 0,0_{10}220.$$

Demgemäß folgt

$$\delta = 0,0_9764 - 0,0_{10}220 = 0,0_9742$$

und nach Gleichung (32)

$$t = 1560.$$

Noch einfacher läßt sich die Temperatur berechnen, wenn man direkt von den durch Michelson bei 1 mm Druck beobachteten Halbweiten ausgeht und nur die Gesetzmäßigkeit zu Hilfe nimmt, daß die Halbweite der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Nach Abschnitt 9 ist es am richtigsten, für die Michelsonschen Versuche $T = 403$ zu setzen. Nun hat für H 6563 Michelson¹⁾ $X_1 = 1,9$ beobachtet, woraus nach Gleichung (14) $\delta = 0,0_9500$ folgt. Es verhält sich also

$$0,0_9500 : 0,0_9960 = \sqrt{403} : \sqrt{T},$$

was

$$t = 1210$$

ergibt.

Für H 4861 ist nach Tab. 1 der Michelsonsche Wert $\delta = 0,0_9613$, mithin haben wir

$$0,0_9613 : 0,0_9764 = \sqrt{403} : \sqrt{T},$$

$$t = 350.$$

Das Mittel von allen vier Temperaturen liefert 1100° . Selbst wenn man also die Möglichkeit ausschließt, daß unter

1) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) 34. p. 288. 1892.

dem Einfluß der elektrischen Schwingungen noch neue Komponenten entstanden sind, läßt sich unter Zugrundelegung des Dopplerschen Prinzips und unter der Annahme einer Temperatur von 1600° alles hinlänglich erklären. Solche Berechnungen im Falle von Schwingungen sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen, da schon Linien-Verbreiterungen beobachtet worden sind, welche, wollte man sie ebenso wie vorher mit Hilfe des Dopplerschen Prinzips erklären, zu enorm hohen Temperaturen führen würden.

(Eingegangen 12. Juli 1906.)

**6. Experimentaluntersuchungen
zur Konstitution permanenter Magnete;
von Eberhard Kempken.**

(Auszug aus einer Tübinger Inaugural-Dissertation.)

1.

Die Frage, was in einem permanenten Magneten konstant bleibt, hat in den letzten Jahren mehrfache Bearbeitung gefunden. Es herrscht jedoch noch keine Einheitlichkeit in der Beantwortung derselben. Einige stehen auf dem Standpunkt, daß man einen permanenten Magneten als Sitz einer gewissen Anzahl von Kraftlinien anzusehen hat, andere behaupten, seine magnetomotorische Kraft wäre konstant. Neben den vorwiegend theoretischen Überlegungen von J. Busch¹⁾, F. Emde²⁾, H. Weichsel³⁾, R. Hiecke⁴⁾, M. Korndörfer⁵⁾, R. Gans und R. H. Weber⁶⁾ haben H. Eichel⁷⁾ und R. H. Weber⁸⁾ das Thema ausschließlich experimentell behandelt.

H. Eichel findet: „Für einen permanenten Magneten ist die Gesamtanzahl der vorhandenen Kraftlinien jederzeit unveränderlich; er ist daher als Sitz einer konstanten Kraftlinienzahl zu betrachten“. Dieses Gesetz kann aber nicht als bewiesen angesehen werden; denn die benutzten Magnete waren bis zur Sättigung magnetisiert. Da nun bei der Sättigung die magnetische Leitfähigkeit des Stahles, seine Permeabilität sehr klein wird, so lag infolge der großen Streuung also nicht annähernd ein magnetischer Kreis vor.

1) J. Busch, Elektrotechn. Zeitschr. 22. p. 234. 1901; 25. p. 118 und p. 309. 1904.

2) F. Emde, l. c. 24. p. 949. 1903.

3) H. Weichsel, l. c. p. 34. 1904.

4) R. Hiecke, l. c. p. 35 und p. 205.

5) M. Korndörfer, l. c. p. 101.

6) R. Gans u. R. H. Weber, Ann. d. Phys. 16. p. 172. 1905.

7) H. Eichel, Hallenser Dissert. 1903.

8) R. H. Weber, Ann. d. Phys. 16. p. 178. 1905.

Das Resultat der R. H. Weberschen Untersuchungen ist: „Wenn mit der Widerstandsänderung Feldänderungen von weniger als 15 Proz. verbunden sind, können wir die magnetomotorische Kraft mit einer wohl für alle Zwecke ausreichenden Genauigkeit als konstant ansehen.“ Dieses Resultat ist richtig und wurde durch meine Untersuchungen in weiterem Maße bestätigt.

2.

Für einen mit einem Spalt versehenen Magnetkreis von konstantem Querschnitt gilt

$$(1) \quad \mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{H}_i = \mathfrak{H}_a.$$

Der Index i gilt für die Stahlstrecke und der Index a für den Luftspalt. \mathfrak{B} ist die Induktion, \mathfrak{H} die Feldstärke.

Die Arbeit, die geleistet wird, um einen Magnetpol $+1$ in dem geschlossenen Magnetkreis herumzuführen, ist:

$$(2) \quad \mathfrak{H}_i \cdot l_i + \mathfrak{H}_a \cdot l_a = \mathfrak{M} \cdot l_i,$$

wo \mathfrak{M} die Magnetisierung des Stahles oder das eingeprägte magnetomotorische Potentialgefälle bedeutet. Aus (1) und (2) folgt:

$$(3) \quad \mathfrak{H}_a = \frac{\mathfrak{M} \cdot l_i}{\frac{l_i}{\mu} + l_a}.$$

Für einen beliebigen Querschnitt q des Kreises haben wir:

$$(4) \quad \mathfrak{H}_a \cdot q = \frac{\mathfrak{M} l_i}{\frac{l_i}{\mu \cdot q} + \frac{l_a}{q}} = \frac{M}{w_i + w_a}.$$

Diese für den permanenten magnetischen Kreis gültige Gleichung (4) entspricht genau dem Ohmschen Gesetz. Man kann daher M als magnetomotorische Kraft des Kreises bezeichnen und sie schreiben

$$\text{Kraftlinienstrom} = \frac{\text{Magnetomotorische Kraft}}{\text{Magnetischer Widerstand}}.$$

Es handelt sich darum, experimentell zu entscheiden, ob in Gleichung (4) die linke Seite, d. h. der Kraftlinienstrom, oder der Zähler der rechten Seite, d. h. die magnetomotorische

Kraft, konstant ist.¹⁾ In (4) ist w_i nicht vollständig konstant bei Veränderungen von l_a wegen der Variation von μ mit \mathfrak{S} . Jedoch machte sich dies bei meinen experimentellen Untersuchungen nicht störend bemerkbar; denn seine Variation war nur eine geringe. Im äußeren Feld hatte ich im Maximum eine Stärke von 1000 C.G.S.-Einheiten. Dem entspricht nach E. Gumlich und E. Schmidt²⁾ im Innern eine Feldstärke von etwa 14 Einheiten bei einer Permeabilität von 70. Da das Feld um etwa 386 Proz. verkleinert wurde, sank die Feldstärke im Innern auf 3,8 Einheiten bei einer Permeabilität von 66; die Permeabilitätsänderung von 70 auf 66 hat aber auf den absoluten Wert der Größe $l_a + l_i/\mu$ wegen des hohen Wertes von l_a keinen großen Einfluß.

Nimmt man die Existenz von wahren Magnetismus an, so gelten im Gegensatz zu obigen Formeln für einen mit einem Spalt versehenen magnetischen Kreis folgende Gleichungen³⁾

$$(5) \quad \mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{S}_i + \mathfrak{Z} = \mathfrak{S}_a,$$

$$(6) \quad \mathfrak{S}_i \cdot l_i + \mathfrak{S}_a \cdot l_a = 0.$$

Daraus ergibt sich:

$$(7) \quad \mathfrak{S}_a = \frac{l_i \cdot \mathfrak{Z}}{\frac{l_i}{\mu} + l_a}.$$

Also entspricht $l_i \cdot \mathfrak{Z}/\mu$ der Größe M der Gleichung (4). Meine Versuche ergeben die Konstanz von \mathfrak{Z}/μ und nicht von \mathfrak{Z} . Man würde also (5) besser

$$\mathfrak{B} = \mu (\mathfrak{S}_i + \mathfrak{Z})$$

schreiben.⁴⁾

a.

Zu meinen Untersuchungen nahm ich halbringförmige, in Holzkohlefeuer gehärtete Werkzeugstahlstücke mit kreisförmigem Querschnitt und plan geschliffenen Stirnflächen. Ver-

1) Daß dies zweifelhaft ist, bemerkt z. B. H. A. Lorentz, Math. Enc. V. 13. p. 101.

2) E. Gumlich u. E. Schmidt, Elektrotechn. Zeitschrift 22. p. 690. 1901.

3) E. Cohn, Das elektromagnetische Feld p. 221. Leipzig 1900.

4) Vgl. R. Gaus u. R. H. Weber, l. c. p. 175.

engt oder erweitert man die Spalte der einander gegenübergelegten Halbringe (vgl. Fig. 1), so variiert man damit den magnetischen Widerstand des Kreises. Es wurde bei verschiedenen Spaltbreiten die jeweilige Kraftlinienanzahl in einem Schlitz ballistisch gemessen, indem eine Drahtspule aus dem Bereich der Kraftlinien plötzlich entfernt wurde.

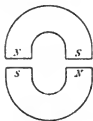


Fig. 1.

Über die Herstellung der Meßspulen aus Kupferdraht von 0,1 mm Dicke, der mit Rohseide umspinnen war, findet man Eingehenderes in meiner Dissertation.

4.

Die beiden Magnetstücke wurden nach der Magnetisierung je auf einen 20 cm hohen Holzblock so montiert, daß die ungleichnamigen Pole zusammenlagen. Die beiden Holzblöcke waren auf einem Drehbanksupport befestigt, so daß Umdrehungen der Supportspindel die Verschiebung eines Blockes ergaben, und so die Polflächen voneinander entfernt wurden. Die Blöcke mußten diese Höhe von 20 cm haben, um das störende Eisen des Supports weit genug von den Magnetstücken zu entfernen. Den genauen Berührungspunkt der Polflächen stellte ich mittels eines elektrischen Stromkreises, in den die beiden Magnetstücke eingeschlossen waren, fest. Die Größe der Verschiebung der Blöcke und damit die Breite der Spalte wurde zuerst an einer Trommelteilung, die an der Spindel befestigt war, abgelesen. Diese Vorrichtung wurde wegen der Ungenauigkeit der Ablesung infolge des toten Ganges der Spindel ersetzt durch eine auf dem beweglichen Block befestigte, mit genauer Teilung versehene Glasskala. Diese beobachtete ich durch ein auf dem festen Block montiertes Fadenkreuzmikroskop und konnte so Verschiebungen von 0,1 mm genau ablesen, solche von 0,01 mm noch schätzen.

An den beiden Enden eines ungleicharmigen Hebels, dessen Achse, damit sie in ihren Lagern nicht wackelte, sehr sorgfältig gearbeitet war, wurden je eine von den Spulen mit dem Stil der Fassung befestigt. Der Hebel, aus Messing gefertigt, war mit einer dicken Schicht Schellack überzogen, um etwaige

Isolationsfehler bei den Zuleitungsdrähten der Spulen unschädlich zu machen. Die Zuleitungsdrähte wurden auf dem Hebel bis zur Hebelachse mit Schellack befestigt und von dort zu dem Galvanometer weiter geleitet. Der Hebel selbst war an dem unbeweglichen Block durch ein Winkelmessingstück so befestigt, daß die eine Spule, die Meßspule, gerade in einem Spalt mitten vor einer Polfläche, an der sie sich gerade vorbei bewegen konnte, durch eine Feder festgehalten, ruhte. Der Abstand der Meßspule betrug 15 cm von der Hebelachse, der der Hilfsspule 18 cm. Die Hebelungleichheit war eingerichtet, damit das Übergewicht des einen Armes, nach Lösen der Feder, die Spulen aus dem Spalt herausschlagen ließ. Wenn die Spule aus dem Spalt bis zu ihrer Ruhelage herausgefallen war, wo der Hebel ebenfalls durch eine Feder festgehalten wurde, war sie der Einwirkung des Magnetfeldes vollkommen entrückt, auch bei der größten Streuung, wie eine dahin zielende Untersuchung gezeigt hat. Mit der zweiten Spule sollte die Differenz des Hauptfeldes und des Feldes eines Elektromagneten von gleichen Dimensionen wie die permanenten Magnetstücke gemessen werden, für den Fall, daß die aus dem Hauptfeld allein herausfallende Spule einen wegen seiner Größe unablesbaren Galvanometeraus Schlag ergab. Die Spulen waren hintereinander geschaltet; jedoch konnte die Hauptspule auch allein benutzt werden.

Als Meßinstrument benutzte ich ein astatisches du Bois-Rubenssches Galvanometer mit schwerem Magnetsystem, dessen Schwingungsdauer bei offenem Kreis 12 Sek. betrug. Die vier Galvanometerrollen zu 20 Ohm wurden paarweise hinter- und nebeneinander geschaltet. Um eine Meßreihe schneller ausführen zu können, wurde die Dämpfung des Galvanometers nicht zu klein gemacht, dann waren aber die ballistischen Ausschläge des Galvanometers keineswegs proportional mit den Größen der Impulse. Die Gründe für diese Erscheinung führt K. Schering¹⁾ auf ungleiche Dämpfung und Inkonstanz des Drehungsmomentes zurück. Es war daher bei den Ausschlägen, welche das Galvanometer zeigte, eine Korrektion anzubringen; die Eichung geschah auf folgende Weise. Durch eine Primär-

1) K. Schering, Wied. Ann. 9. p. 452. 1880.

spule wurden exakt durch Widerstände gemessene Ströme geschickt. Die darin befindliche Sekundärspule war mit dem Galvanometer verbunden. Das Ein- und Ausschalten dieser Ströme induzierte in der Sekundärspule Impulse, die dem jeweils induzierenden Strömen proportional waren, und es zeigte sich, daß an den Galvanometerausschlägen Korrekturen nach folgender Tabelle anzubringen waren, damit die Proportionalität der Ausschläge mit den Impulsen hergestellt wurde.

Tabelle 1.

Ausschlag	Korr.	Ausschlag	Korr.	Ausschlag	Korr.
370,5	35,9	259,0	9,5	179,0	2,4
345,5	25,6	243,0	8,2	168,0	2,0
338,0	23,1	231,5	6,2	158,0	1,6
324,0	19,5	226,3	5,3	146,0	1,3
316,0	18,2	219,5	4,8	138,7	1,1
303,7	16,0	211,0	4,4	121,0	0,8
295,0	14,3	209,0	4,3	109,5	0,6
286,0	13,1	198,3	3,0	101,0	0,4
275,5	11,6	190,0	2,7	91,5	0,2
268,5	10,1	182,0	2,5	83,8	0,1

Die auf diese Weise relativ gemessenen Feldstärken wurden in Einheiten des C.G.S.-Systems bestimmt durch Vergleichung der Felder, mit einem bekannten Feld, dessen Stärke mit dem Paschenschen Differentialinduktor¹⁾ exakt gemessen war.

5.

Bei den Vorversuchen nahm ich als Magnetstück, auf dem unhebeweglichen Block montiert, einen Stahlhalbring, dessen mittlerer Durchmesser 16 cm betrug. Der Durchmesser seines Querschnittes war 2,5 cm. Ihm gegenüber, auf dem hebeweglichen Block, wurde ein Weicheisenhalbring von gleichen Dimensionen angebracht. Vor der Montage war der Stahlhalbring magnetisiert worden, während er durch den Weicheisenhalbring geschlossen war. Der Ausschlag wurde durch ein Hilfsfeld und eine Hilfsspule kompensiert.²⁾

1) F. Paschen, Physik. Zeitschr. 6, p. 371. 1905.

2) Vgl. R. H. Weber, Ann. d. Phys. 16, p. 178. 1905.

Bei der geringsten Spaltbreite betrug die absolute Feldstärke im Meßspalt 48,7 Einheiten. Es ergab sich

Tabelle 2.

λ	α beob.	α ber.	Differenz	Fehler in Proz.
80	126,0	126,0	0,0	0,0
85	121,5	121,0	-0,5	-0,4
90	117,2	116,4	-0,8	-0,7
95	112,5	112,1	-0,4	-0,3
100	108,2	108,1	-0,1	-0,1
105	104,0	104,3	+0,3	+0,3
110	101,0	100,9	-0,1	-0,1
115	97,8	97,6	-0,2	-0,2
120	94,7	94,5	-0,2	-0,2
125	92,0	91,7	-0,3	-0,3
130	89,0	89,0	0,0	0,0

λ bedeute die Breite des Spaltes gerechnet in Trommelteilen der Spindel. Die Größen α sind Mittelwerte aus jedesmal zehn Ausschlägen, die im großen und ganzen nur wenig voneinander abweichen.

Aus der ersten und fünften Beobachtung wurden die Konstanten der Gleichungen

$$(8) \quad \alpha = \frac{C}{a + \lambda}$$

und

$$\alpha_1 = \frac{C}{a + \lambda_1},$$

die der Gleichung (4) entsprechen, ausgerechnet. Es ist C proportional mit M und a mit w_r . Die numerischen Werte für die Konstanten sind in willkürlichem Maß:

$$C = 15145 \quad \text{und} \quad a = 40,2.$$

Diese Beobachtungsreihe liefert den Beweis dafür, daß bei schwacher Magnetisierung die magnetomotorische Kraft bei einer Feldänderung bis zu 42 Proz. konstant bleibt.

Die folgenden Untersuchungen wurden angestellt zur Prüfung des Gesetzes von der Konstanz der magnetomotorischen Kraft bei höherer Magnetisierung. Es wurde das gleiche, nur stärker magnetisierte Stahlstück benutzt, wie bei der vorigen Beob-

achtungsreihe. Die Spaltbreiten wurden in Teilen der Glasskala gemessen. Jeder Skalenteil betrug 0,2 mm. Die kleinste Spaltbreite betrug 12 Skt.

Tabelle 3.

λ	α beob.	α ber.	Differenz	Fehler in Proz.
12	1948	1948	0,0	0,0
13	1870,5	1865,5	+ 5,0	+ 0,25
14	1790	1790	0,0	0,0
15	1725	1720,3	+ 4,7	+ 0,25
16	1656	1656	0,0	0,0

Die Feldstärke war im Meßspalt bei der Beobachtung $\lambda = 12$ 752 absolute Einheiten. Die Konstanten wurden aus der ersten und letzten Beobachtung berechnet und es ergab sich für

$$C = 44213 \text{ und für } a = 10,7.$$

Der Wert für a stimmt nicht mit dem Wert für a aus der ersten Beobachtungsreihe überein, weil er nicht mehr in Trommelteilen, sondern in Teilen der Glasskala gemessen ist. Die Feldänderung betrug bei der Meßreihe 18 Proz.

Tab. 4 gibt eine Messung bei mittlerer Magnetisierung an.

Tabelle 4.

λ	α beob.	α ber.	Differenz	Fehler in Proz.
12	980,0	980,0	0	0,0
13	938,4	937,4	- 1,0	- 0,1
14	898,5	898,8	- 0,2	- 0,02
15	868,2	862,4	- 7,8	- 0,2
16	835,4	829,2	- 6,2	- 0,7
17	804,2	798,5	- 5,7	- 0,7
18	771,7	770,0	- 1,7	- 0,2
19	750,7	743,5	- 7,2	- 0,9
20	722,7	718,8	- 3,9	- 0,5
21	700,7	695,5	- 5,2	- 0,7
22	679,7	678,9	- 0,8	- 0,8
23	658,0	658,0	0,0	0,0

Die Werte für α sind Mittelwerte aus zwei Beobachtungsreihen, die gewonnen wurden, die erste bei Spaltvergrößerungen, die andere bei Spaltverkleinerungen. Das Feld im Meßspalt war bei kleinster Spaltbreite $\lambda = 12\,378$ absolute Einheiten stark. Die Feldänderung betrug insgesamt 51 Proz. Die Konstanten, aus der ersten und letzten Beobachtung berechnet, waren:

$$C = 22560 \quad \text{und} \quad a = 11,0.$$

Der Wert für a stimmt mit dem der Tab. 3 genügend überein.

6.

Da ich mit den klein dimensionierten Magnetstücken und den bisher verwendeten großen Spulen die Konstanz der magnetomotorischen Kraft nur bis zu 51 Proz. Feldänderung beweisen konnte, weil ich wegen der zunehmenden Streuung den Spalt nicht vergrößern wollte, ging ich dazu über, die Anordnung so einzurichten, daß ich, unbeschadet der Streuung, die Spaltänderung in weiteren Grenzen vornehmen konnte. Nach H. Lehmann¹⁾ ist bei geschlitzten magnetisierten Ringen die Streuung eine Funktion der relativen Schlitzweite; so bezeichnet er das Verhältnis λ/r . Demnach gab ich den Magnetstücken einen recht großen Querschnitt. Da nun das magnetische Feld im Schlitz in der Mitte am längsten homogen bleibt, weil die Kraftlinien dort senkrecht aus den Polflächen heranstreten, mußte die Meßspule in der Mitte direkt vor einer Polfläche stehen und dabei selbst recht klein sein. Ich nahm daher zu diesen Messungen eine Spule, welche $5,14\,\Omega$ Widerstand und $0,6\,\text{cm}$ Durchmesser hatte. Die Magnetstücke waren zwei Werkzeugstahlhalbringe von $17\,\text{cm}$ mittlerem Durchmesser. Der Durchmesser des Querschnittes betrug $5\,\text{cm}$. Die kleinste Spaltbreite war $1,75\,\text{mm}$ und die Feldstärke im Meßspalt 939 absolute Einheiten. Bei dieser Beobachtungsreihe wurden aus den beiden Beobachtungen α und g , zwischen welchen eine Feldänderung von ca. 50 Proz. stattgefunden hatte, demnach die magnetomotorische Kraft als konstant bewiesen ist, die Konstanten ausgerechnet und die

1) H. Lehmann, Wied. Ann. 48. p. 409. 1893.

Tabelle 5.

	λ	α beob.	α ber.	Differenz	Fehler in Proz.
<i>a</i>	1,75 + 0,00	361,6	362,5	- 0,9	- 0,3
<i>b</i>	1,75 + 0,04	334,2	333,3	+ 0,9	+ 0,3
<i>c</i>	1,75 + 0,08	309,2	308,5	+ 0,8	+ 0,3
<i>d</i>	1,75 + 0,12	287,1	287,1	0,0	0,0
<i>e</i>	1,75 + 0,16	268,5	268,5	0,0	0,0
<i>f</i>	1,75 + 0,20	252,2	252,2	0,0	0,0
<i>g</i>	1,75 + 0,24	237,7	237,7	0,0	0,0
<i>h</i>	1,75 + 0,28	224,3	224,7	- 0,4	- 0,2
<i>i</i>	1,75 + 0,32	213,3	213,2	+ 0,1	0,0
<i>k</i>	1,75 + 0,36	201,7	202,8	- 1,1	- 0,5
<i>l</i>	1,75 + 0,40	192,7	193,3	- 0,6	- 0,3
<i>m</i>	1,75 + 0,44	184,5	184,7	- 0,2	- 0,1
<i>n</i>	1,75 + 0,48	177,3	176,8	+ 0,5	+ 0,3
<i>o</i>	1,75 + 0,52	170,0	169,6	+ 0,4	+ 0,3
<i>p</i>	1,75 + 0,56	163,7	162,9	+ 0,8	+ 0,5
<i>q</i>	1,75 + 0,60	157,8	156,8	+ 1,0	+ 0,6
<i>r</i>	1,75 + 0,64	152,5	151,0	+ 1,5	+ 1,0
<i>s</i>	1,75 + 0,68	147,0	145,7	+ 1,3	+ 1,0
<i>t</i>	1,75 + 0,72	142,2	140,8	+ 1,4	+ 1,0
<i>u</i>	1,75 + 0,76	137,5	136,2	+ 1,3	+ 1,0
<i>v</i>	1,75 + 0,80	134,0	131,8	+ 1,3	+ 1,4
<i>w</i>	1,75 + 0,84	129,9	127,7	+ 2,2	+ 1,7
<i>x</i>	1,75 + 0,88	126,8	123,9	+ 2,9	+ 2,2
<i>y</i>	1,75 + 0,92	124,8	121,4	+ 3,4	+ 3,2

Werte für α bestimmt. Diese wurden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate umgerechnet, und es ergab sich für die gleichfalls umgerechneten Konstanten

$$C = 16566 \quad \text{und} \quad a = 28,2.$$

Die berechneten Werte für α stimmen mit den beobachteten genügend überein für den Bereich von *a* bis *u*, dem eine Feldänderung von 136,2 auf 362,5, also etwa 166 Proz. entspricht. Dann wird die Abweichung größer als 1 Proz. Sie scheint systematischer Natur zu sein. Im ganzen wurde das Feld um 188 Proz. geändert.

Um zu sehen, ob die Abweichungen bei größerem Spalt wirklich systematisch sind, wurde eine Beobachtungsreihe in größeren Intervallen und über größere Ausdehnung gemacht.

Tabelle 6.

	λ	α beob.	α ber.	Differenz	Fehler in Proz.
<i>a</i>	1,75 + 0,00	359,8	360,2	-0,3	-0,1
<i>b</i>	1,75 + 0,16	265,3	267,7	-2,4	-0,9
<i>c</i>	1,75 + 0,32	211,0	212,6	-1,6	-0,8
<i>d</i>	1,75 + 0,48	175,7	176,5	-0,8	-0,6
<i>e</i>	1,75 + 0,64	150,4	150,8	-0,4	-0,3
<i>f</i>	1,75 + 0,80	133,0	131,7	+1,3	+1,0
<i>g</i>	1,75 + 0,96	118,7	116,9	+1,8	+1,5
<i>h</i>	1,75 + 1,12	107,5	105,0	+2,5	+2,4
<i>i</i>	1,75 + 1,28	97,3	95,4	+1,8	+1,8
<i>k</i>	1,75 + 1,44	90,1	87,4	+2,5	+2,7
<i>l</i>	1,75 + 1,60	84,5	80,6	+3,9	+4,1
<i>m</i>	1,75 + 1,76	78,5	74,8	+3,7	+4,7
<i>n</i>	1,75 + 1,92	74,0	69,7	+4,3	+5,7

Die Feldstärke war bei *a* im 1,80 mm breiten Meßspalt 936 absolute Einheiten. Die Werte für α wurden wie bei Tab. 5 berechnet. Für die Konstanten ergab sich:

$$C = 16607, \quad a = 28,1.$$

Diese Werte stimmen mit denen der vorigen Tabelle gut überein. Für den Bereich der Beobachtungen von *a* bis *f* ist die Abweichung der berechneten von den beobachteten Werten für α kleiner als 1 Proz. Es entspricht diesem Bereich eine Feldänderung von 133,0 auf 359,8, also etwa 171 Proz. Dann setzen wieder die Abweichungen ein, und zwar werden sie mit breiter werdendem Spalt immer größer. Es fand während der ganzen Beobachtungsreihe eine Feldänderung von 386 Proz. statt.

Für die Abweichungen, die bei Feldänderungen von mehr als 170 Proz. die möglichen Beobachtungsfehler überschreiten,

ist folgende Erklärung plausibel. Die Spaltveränderungen sind nicht genau proportional den Änderungen des äußeren Widerstandes, und zwar wird der Widerstand infolge der Ausbauchung der Kraftlinien bei breiterem Spalt kleiner, als der Spaltbreite entspricht. Die Abweichungen sind tatsächlich in diesem Sinne.

Es gilt also das Gesetz von der Konstanz der magneto-motorischen Kraft wahrscheinlich noch über 170 Proz. Feld-änderung hinaus; es ließ sich nur mit der vorhandenen Versuchsanordnung nicht mehr beweisen. Eine Methode, die magnetischen Widerstände genau zu berechnen, würde das Mittel in die Hand geben, das Gesetz in weiteren Grenzen zu prüfen.

Um mich zu vergewissern, daß bei allen vorigen Untersuchungen die Abnahme der Kraftlinienzahl in der Spaltmitte nicht auf Zunahme der Streuung zurückgeführt werden kann, und daß der gesamte Kraftlinienfluß nicht konstant ist, was H. Eichel für gesättigte Magnete behauptet, stellte ich den folgenden Versuch an. Die sehr stark magnetisierten Stahlstücke wurden in einer Distanz von 5,4 mm gegenüber gestellt. Eine einzige Windung, auf einer Hartgummischeibe von 110 mm Durchmesser montiert, war mit dem Galvanometer, dem $10\ \Omega$ Widerstand vorgeschaltet waren, leitend verbunden. Wenn sie in dem Spalt aufgestellt war, umfaßte sie dort sämtliche Kraftlinien, auch die gestreuten, denn leichtes Neigen und Verschieben der Windungsfläche ergab keinen Ausschlag. Sie wurde plötzlich durch den Spalt durchgezogen, wobei der Galvanometeraus Schlag 253 betrug. Das gleiche geschah bei einer Spaltbreite von 3,2 mm; das Galvanometer zeigte 301 Skt. an. Es war also bei einer Verkleinerung der Spalte von 5,4 mm auf 3,2 mm eine Vergrößerung der Gesamtkraftlinienzahl im Verhältnis von 253 zu 301 erfolgt. Eine einzige Windung in der neutralen Zone lieferte bei plötzlicher Spaltverkleinerung von 5,4 mm auf 3,2 mm 48 Skt., genau in Übereinstimmung mit der Differenz der beiden obigen Ausschläge.

7.

Es wurden ferner noch Untersuchungen über Hysteresis angestellt. Näheres findet man in meiner Dissertation p. 24

bis 28. Das Resultat war: Es findet eine geringe Hysteresis bei den magnetischen Widerstandsänderungen statt.

8.

Bei allen bis dahin gemachten Untersuchungen wurde die Änderung des magnetischen Widerstandes durch Verbreiterung des Luftspaltes hervorgerufen. Ebenso gut kann man den Widerstand bei gleich bleibender Breite des Luftspaltes variieren, indem man die Größe des Luftquerschnittes ändert. Dieses erreichte ich dadurch, daß ich Polstücke herstellte, die durch Verschiebungen längs des Magneten die einander gegenüber stehenden wirksamen Flächen der Größe nach veränderlich machten, wie es schematisch in Fig. 2 angedeutet ist.

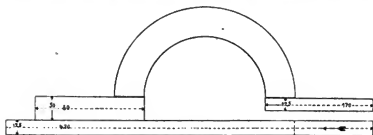


Fig. 2.

An den einen Pol des in Nr. 6 erwähnten Magnethalbringes legte ich ein Weicheisenstück von den Dimensionen $12,5 \times 50 \times 170$ mm fest an, und zwar so, daß der innere Rand des Halbringes mit dem inneren Rand des Stückes abschloß, und an den anderen Pol ein Stück des gleichen Materiales von den Dimensionen $25 \times 50 \times 80$ mm, das ebenfalls mit dem inneren Rand des Halbringes mit seiner kleineren Fläche abschloß. An dem zweiten Polstück vorbei konnte eine Schiene aus dem gleichen Material von den Dimensionen $12,5 \times 50 \times 420$ mm in Führungen gehend verschoben werden, daß sie dem ersten Polstück mit den Flächen 170×50 mm bis 26×50 mm gegenüberstand. Durch Anschläge waren diese Flächen genau festgelegt.

Tabelle 7.

	Quer- schnitt	α beob.	α ber.	Differenz	Fehler in Proz.
<i>a</i>	5	454,0	454,0	0,0	0,0
<i>b</i>	6	446,0	444,5	+1,5	+0,3
<i>c</i>	7	437,0	435,4	+1,6	+0,4
<i>d</i>	8	428,0	426,6	+1,4	+0,3
<i>e</i>	9	419,0	418,2	+0,8	+0,2
<i>f</i>	10	411,0	410,1	+0,9	+0,2
<i>g</i>	11	404,0	402,3	+1,7	+0,4
<i>h</i>	12	397,0	395,0	+2,0	+0,5
<i>i</i>	13	387,0	387,6	-0,6	-0,1
<i>k</i>	14	381,0	380,7	+0,3	+0,1
<i>l</i>	15	374,0	374,0	0,0	0,0
<i>m</i>	16	368,0	367,5	+0,5	+0,1

Die Werte für α beob. wurden gewonnen, indem ich eine der großen Spulen aus den Feldern herausfallen ließ. Aus

$$(4) \quad \mathfrak{S} \cdot q = \frac{M}{w_i + \frac{l}{q}}$$

ergibt sich:

$$(4') \quad \mathfrak{S} = \frac{M}{q + \frac{l}{w_i}}.$$

Würde $w_i = 0$ sein, so ergäbe sich die Konstanz von \mathfrak{S} bei konstantem M . Setzt man in der Gleichung (4')

$$\frac{M}{w_i} = A \quad \text{und} \quad \frac{l}{w_i} = B,$$

so erhält man die Gleichung

$$(9) \quad \mathfrak{S} = \frac{A}{q + B}.$$

Die Konstanten dieser Gleichung wurden aus den Beobachtungen a und l bestimmt und es ergab sich:

$$A = 21201, \quad B = 41,7.$$

Hieraus wurden die anderen Werte für α berechnet; sie waren mit den beobachteten gut übereinstimmend, da sie im Maximum nur 0,5 Proz. von ihnen abwichen. Bei a war die Feldstärke 173 absolute Einheiten.

Daß auch bei Veränderung des Querschnittes die Kraftlinienanzahl nicht konstant ist, zeigt folgende Versuchsreihe. Eine einzige Windung wurde in der neutralen Zone um den Magneten gelegt und mit dem Galvanometer verbunden. Plötzliche Vergrößerungen der Querschnitte lieferten die Ausschläge nach

Tabelle 8.

Querschnittänderung	α
Von 5 bis 6	10
„ 5 „ 7	20
„ 5 „ 8	29
„ 5 „ 9	38
„ 5 „ 10	45
„ 5 „ 11	52
„ 5 „ 12	58
„ 5 „ 13	64
„ 5 „ 14	69
„ 5 „ 15	74

Es vermehrte sich demnach die Gesamtanzahl der Kraftlinien bei den Querschnittsvergrößerungen, obwohl für einen beliebigen Einheitsquerschnitt im Spalt dabei die Kraftlinienanzahl nach Tab. 7 abnimmt. Diese Änderungen erfolgten allerdings nicht genau nach Gleichung (4). Dies beruht darauf, daß die Kraftliniendichte zwischen den Polflächen nicht überall die gleiche war, was ich durch eine Spule, die ich an verschiedenen Stellen des Spaltes herausfallen ließ, feststellen konnte. Einen weiteren Beitrag zu der Abweichung lieferte der, wenn auch nur geringe permanente Magnetismus der Weicheisenstücke.

9.

Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

1. Wenn mit der Widerstandsänderung im permanenten magnetischen Kreis Feldänderungen bis zu 170 Proz. verbunden sind, ist die magnetomotorische Kraft als konstant anzusehen. (Die Abweichungen von der Konstanz sind kleiner als 1 Proz.)

2. Die Konstanz der magnetomotorischen Kraft gilt höchstwahrscheinlich auch noch für größere Widerstandsänderungen.

3. Nach Feldänderungen, die durch Widerstandsänderungen hervorgerufen wurden, macht sich eine geringe Hysteresis bemerkbar.

4. Für permanente Magnete ist der Kraftlinienfluß nicht konstant.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem hochverehrten Leiter des Instituts, Hrn. Prof. Dr. F. Paschen, für die mannigfachen Unterstützungen herzlichst zu danken. Zu besonderem Danke bin ich Hrn. Privatdozent Dr. R. Gans verpflichtet, dem ich die Anregung zu diesem Thema verdanke, und der mich bei dessen Bearbeitung mit seinem fördernden Rat in der lebenswürdigsten Weise unterstützt hat.

(Eingegangen 18. Juni 1906.)

**7. Über die chemische Wirkung
kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper;
von Erich Regener.**

(Für die Annalen bearbeitete Inaugural-Dissertation, Berlin 1905.)

I.

§ 1. Unterwirft man Sauerstoff in einer Siemensschen Ozonröhre der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung, so wird der Sauerstoff bei gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen stets nur bis zu einem bestimmten Prozentgehalte ozonisiert. Wie Warburg¹⁾ gezeigt hat, tritt dabei neben der ozonisierenden Wirkung der Entladung noch eine desozonisierende in die Erscheinung, durch welche das Maximum der Ozonisierung bedingt ist.

Der Vorgang in der Ozonröhre ist nicht der einer einfachen Elektrolyse, denn die gebildete Ozonmenge läßt sich nicht aus den Faradayschen Gesetzen berechnen. Es ist vielmehr bei der stillen Entladung zur Bildung eines Gramm-äquivalentes Ozon nur eine Elektrizitätsmenge erforderlich, die 193 bis 1000mal so klein ist wie bei der Elektrolyse.²⁾ Warburg³⁾ hat weiterhin die Ansicht ausgesprochen, daß die Ozonbildung bei der stillen Entladung als eine photo- oder katbodochemische Wirkung aufgefaßt werden muß. Eine ozonisierende Wirkung kurzwelliger ultravioletter Strahlung ist nun bereits von Lenard⁴⁾ nachgewiesen worden. Da die Ozonbildung bei der stillen Entladung stets von einem Leuchten des Gases begleitet ist, wobei auch ultraviolette Strahlung auftritt, so ist die ozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlung jedenfalls als einer der ozonbildenden Faktoren in Betracht zu ziehen. Könnte auch eine desozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlung nachgewiesen werden, so würde die von Warburg

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 781. 1902.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 13. p. 464. 1904; A. W. Gray, Ann. d. Phys. 13. p. 477. 1904.

3) E. Warburg, l. c.

4) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486. 1900.

gegebene Erklärung der Wirkungsweise der stillen Entladung an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Einem Vorschlage Hrn. Geheimrat Warburgs folgend unternahm ich es daher, eine solche aufzusuchen, und habe ich dieselbe auch nachweisen können.

§ 2. Zum Nachweise der desozonisierenden Wirkung der ultravioletten Strahlung wurde der in Fig. 1 perspektivisch dargestellte Apparat benutzt, dessen wesentlichster Bestandteil eine ultraviolett durchlässige Ozonröhre *O* aus Quarzglas¹⁾ war. Dieselbe war aus einem inneren Rohr von 2 cm Weite gebildet,

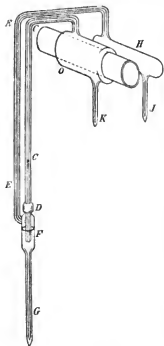


Fig. 1. ($\frac{1}{4}$ nat. Gr.)

mit welchem ein zweites, weiteres Rohr so verschmolzen war, daß ein ringförmiger Raum entstand. Wurde die Röhre mit einer inneren und einer äußeren Belegung versehen, so konnte der in ihr enthaltene Sauerstoff durch ein kleines Induktorium ozonisiert werden. Wurden die Belegungen entfernt, so konnte im Innern der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle für das ultraviolette Licht angebracht werden.

Die Ozonisierung wurde aus der Volumverminderung bestimmt, die bei der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon auftritt, und zwar wurde in Anlehnung an die von Warburg²⁾ zu dem gleichen Zwecke konstruierten Apparate eine Differentialmethode verwendet. Hierzu war an der Quarzröhre *O* eine Kapillare *CC* ebenfalls aus Quarzglas angeschmolzen

und diese mittels einer Glaskapillaren *EE* mit einem Hilfsgefäße *H* aus Glas verbunden, das nahe das gleiche Volumen wie

1) Angefertigt von Dr. Siebert & Kühn, Kassel.

2) E. Warburg, l. c.

die Quarzröhre *O* hatte. Da Glas und Quarzglas sich nicht aneinander schmelzen lassen, wurde die Verbindung der beiden Kapillaren in der Art bewerkstelligt, daß die Quarzkapillare zunächst mit Siegelack (*D*) in ein etwas weiteres Glasröhrchen *F* eingekittet war, an das sich die Kapillare *EE* anschloß. Das Röhrchen *F* setzte sich in die, zum Einziehen der als Sperrflüssigkeit dienenden Schwefelsäure erforderliche Kapillare *G* fort.

Der Sauerstoff wurde dargestellt durch Erhitzen von chlor-saurem Kali und durch Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd gereinigt und getrocknet. Bei der Füllung des Apparates waren die Kapillaren *K* und *J* offen, während die ebenfalls offene Kapillare *G* in ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure tauchte. Es wurde dann durch die Kapillaren *K* und *J* der Sauerstoff durch den Apparat geleitet. War alle Luft verdrängt, so wurden zunächst die beiden Kapillaren *K* und *J* abgeschmolzen. Dann wurde durch passende Temperatur-änderung der Gefäße *O* und *H* eine genügende Menge Schwefel-säure in das Röhrchen *F* und die Kapillare *G* gezogen. Unter Beobachtung von Druck und Temperatur wurde dann auch die Kapillare *G*, während sich Schwefelsäure in derselben befand, abgeschmolzen, so daß dadurch der Apparat gänzlich von der Atmosphäre abgeschlossen war. Da Ozon sehr empfindlich gegen äußere Desozonisierungsursachen ist und dann schnell zerfällt, so erwies sich größte Sauberkeit und besonders Abwesenheit von Staub in dem Apparate als erforderlich.

Bei einer Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Ozonrohre *O* steigt die Schwefelsäure in der Meßkapillaren *CC*. Die Ozoni-sierung wurde daraus nach folgender Formel berechnet, die von Warburg¹⁾ für ähnliche Apparate angegeben worden ist.

Es ist:

$$\varepsilon = \frac{n_1}{n} = 2b \left(\frac{\gamma}{v_1} + \frac{\gamma}{v_2} + \frac{\left(1 + \frac{q}{Q}\right) \frac{\sigma_1}{\sigma}}{p_0} \right);$$

dabei ist ε die Ozonisierung, d. i. die Anzahl der Ozonmole-küle geteilt durch die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Sauerstoffmoleküle; b die Verschiebung der Schwefelsäure in der Kapillaren in cm; γ das Volumen der Meßkapillaren pro cm;

1) E. Warburg, l. c., wo $q = Q$.

v_1 und v_2 die Volumina der Gefäße O und H in ccm; q/Q das Verhältnis des Querschnittes der Meßkapillaren zu dem des Röhrchens F , in das die Kapillare eintaucht; σ_1/σ das Verhältnis des spezifischen Gewichtes der Schwefelsäure zu dem des Quecksilbers; p_0 in cm Quecksilber der Druck des Gases vor der Ozonisierung, der mit der Temperatur variiert.

§ 3. Die als ultraviolette Strahlungsquelle dienende Funkenstrecke konnte mittels Korken in der aus Fig. 2 ersichtlichen Art in die Ozonröhre eingesetzt werden. Das Elektrodenmaterial war Aluminium.

Die ungefähr 7 mm lange Funkenstrecke wurde von einem größeren Funkeninduktorium älterer Konstruktion betrieben,

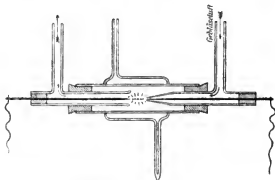


Fig. 2. ($\frac{1}{2}$ nat. Gr.)

zu dessen Sekundärspule eine größere Leidener Flasche parallel geschaltet war. Der Induktor wurde mit ungefähr 6 Amp. bei Dauerschluß gespeist, die Unterbrechung durch einen Quecksilberstrahl-Turbinenunterbrecher besorgt, der ungefähr 120 Unterbrechungen in der Sekunde lieferte.

In Richtung des Funkenstromes wurde mit Hilfe eines Tretgebläses ein kräftiger Luftstrom durch die Funken geblasen. (Die Anordnung vgl. Fig. 2.) Dadurch wurde einerseits die Intensität des Funkens bedeutend gesteigert, andererseits die durch den Funken erwärmte Luft fortgeblasen und die Wärmewirkung des Funkens sehr eingeschränkt. Eine Erwärmung des Ozons in der den Funken umschließenden Röhre ist deswegen möglichst zu vermeiden, weil der spontane

Zerfall des Ozons mit der Temperatur schnell zunimmt¹⁾ und hierdurch eine desozonisierende Wirkung leicht vorgetäuscht werden kann. Die Erwärmung des Gasinhaltes, aus dem Sinken der Schwefelsäure in der Kapillaren beurteilt, betrug aber infolge der obigen Anordnung bei den einige Minuten dauernden Versuchen nur etwa 2°, was auf die Desozonisierung bei Zimmertemperatur ohne Einfluß ist. Auch ein Beschlagen der Röhrenwände durch von den Elektroden abgespritzte Partikelchen wurde durch die Zuhilfenahme des Luftstromes fast gänzlich vermieden.

§ 4. In diesem Apparate geschah nun der Nachweis der desozonisierenden Wirkung der ultravioletten Strahlung wie folgt. War der Apparat, wie in § 2 beschrieben, mit trockenem Sauerstoff gefüllt, so wurde die Ozonröhre *O* innen und außen mit Belegungen versehen und der Sauerstoff in derselben durch die stille Entladung eines kleinen Induktoriums ozonisiert. Der Stand der Schwefelsäure in der Meßkapillaren wurde mit einem Kathetometer abgelesen und in der angegebenen Weise die Ozonisierung berechnet. Vor jeder Ablesung wurde hierbei, wie stets im folgenden, der Apparat zur Vermeidung von Störungen durch ungleiche Temperatur der beiden Gefäße *O* und *H* so in ein Wasserbad gesetzt, daß sich nur die Kapillare außerhalb desselben befand. Hierauf wurden die Belegungen der Ozonröhre entfernt und die Funkenstrecke im Innern derselben angebracht. Wurde jetzt die Funkenstrecke in Gang gesetzt, so konnte das von ihr ausgesandte ultraviolette Licht die innere Wandung der Quarz-Ozonröhre durchdringen und auf das Ozon wirken.

Es ergab sich eine starke desozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlung, und zwar eine um so stärkere, je höher der Ozongehalt war. Bei einer Ozonisierung ϵ von 6 Proz. betrug unter den benutzten Verhältnissen die Desozonisierung ungefähr 0,3 Proz. für die Dauer der Einwirkung der Strahlung von einer Minute. Die spontane Desozonisierung war in dem benutzten Apparate von einem kleinen Betrage und während der Dauer der Versuche gänzlich zu vernachlässigen.

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 1286. 1902.

§ 5. Glas absorbiert das kurzwellige ultraviolette Licht unterhalb der Wellenlänge $300\ \mu\mu$. Um das Gebiet der desozonisierend wirksamen Strahlen zu finden, wurde daher über die Funkenstrecke im Innern des Quarzrohres ein dünnwandiges Glasrohr geschoben. Wurde dann die Funkenstrecke in Gang gesetzt, so blieb die desozonisierende Wirkung vollkommen aus. Der Versuch zeigt, daß die hier wirksamen Strahlen in dem Gebiete liegen, das sich zwischen der beginnenden Absorption des Glases bei der Wellenlänge von ungefähr $300\ \mu\mu$ und der des Quarzes bei ungefähr $185\ \mu\mu$ befindet.

E. Meyer¹⁾ hat die Absorption des Ozons für ultraviolette Licht gemessen und ein sehr starkes Maximum derselben bei der Wellenlänge $257\ \mu\mu$ gefunden. Vermutlich steht also die hier beobachtete desozonisierende Wirkung des ultravioletten Lichtes mit diesem Absorptionsstreifen in ursächlichem Zusammenhange.

§ 6. Lenard²⁾ hat gezeigt, daß die ozonisierende Wirkung ultravioletten Lichtes bei ganz kurzen Wellenlängen liegt. Um diese Wirkung in dem benutzten Apparate nachzuweisen, wurde derselbe mit reinem Sauerstoff gefüllt und dann das Funkenlicht wirken gelassen. Es ergab sich eine Volumverminderung, also eine Ozonisierung des Sauerstoffs, und zwar unter den benutzten Verhältnissen eine solche von ungefähr 0,1 Proz. für die Bestrahlungsdauer einer Minute. Wie zu erwarten war, nahm diese Wirkung mit steigendem Ozongehalte ab, indem ihr die oben beschriebene desozonisierende Wirkung entgegenwirkte.

Um den Punkt zu bestimmen, bei dem sich die beiden Wirkungen das Gleichgewicht halten, ließ man zuerst, mit reinem Sauerstoff beginnend, das Funkenlicht längere Zeit wirken, bis die Ozonisierung bei einem bestimmten Prozentgehalte stehen blieb. Dann wurde das Gemisch von Sauerstoff und Ozon mit Hilfe der stillen Entladung höher ozonisiert (bis 5,4 Proz.) und dann wieder das Funkenlicht so lange wirken gelassen, bis sich bei sinkendem Ozongehalte keine

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 12. p. 849. 1903.

2) Ph. Lenard, l. c.

weitere Desozonisation ergab. Dieser Punkt lag bei demselben Ozongehalte, bei dem die ozonisierende Wirkung stehen blieb. Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven geben ein Bild des erhaltenen Resultates. Bei den in den Kurven markierten Punkten wurde die Belichtung unterbrochen, der Apparat in das Wasserbad gesetzt und die Ozonisierung durch Ablesen des Standes der Schwefelsäure in der Kapillare bestimmt.

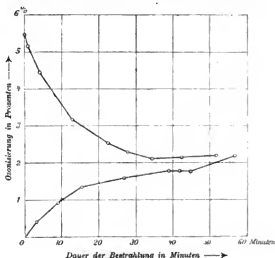


Fig. 3.

Wie man sieht, halten sich bei ungefähr 2,2 Proz. die beiden Wirkungen das Gleichgewicht. Der einigermaßen unregelmäßige Verlauf, besonders in der unteren Kurve, mag wohl darin seine Ursache haben, daß die Konzentration des Gasinhaltes nicht gleichförmig war.

Es ist zu beachten, daß der so gefundene Gleichgewichtszustand außer von den weiter unten zu diskutierenden Ursachen in erster Linie abhängig ist von der Beschaffenheit des benutzten Quarzglases, nämlich von seiner Durchlässigkeit für die ozonisierenden und die desozonisierenden Strahlen.¹⁾

§ 7. Wie in § 5 gezeigt, liegen die desozonisierenden Strahlen bei dem Absorptionsstreifen des Ozons bei 257 $\mu\mu$.

1) Vgl. unten § 8.

Die ozonerzeugenden Strahlen, die bei den Versuchen des vorhergehenden Paragraphen mitgewirkt haben, können nur bei kürzeren Wellenlängen liegen, denn die Strahlen müssen zur Ozonerzeugung von dem Sauerstoff absorbiert werden und die Absorption des Sauerstoffs beginnt nach Kreusler¹⁾ erst bei $193\ \mu\mu$ und nimmt nach abnehmenden Wellenlängen zu. Es wurde versucht, durch ein geeignetes Absorptionsmittel diese kurzen Strahlen abzuschneiden und so nur desozonisierende Strahlen zu erhalten. Dazu erwies sich als geeignet der Kalkspat, der bei der Wellenlänge $214\ \mu\mu$ zu absorbieren anfängt und unterhalb $200\ \mu\mu$ nichts mehr hindurchläßt. Die angewandte Kalkspatplatte war 8 mm dick; die Funkenstrecke befand sich außerhalb des Quarzozonrohres und stand noch 5 mm von der Kalkspatplatte ab. Zur Erhöhung der Intensität wurde die Funkenstrecke wieder angeblasen, gleichzeitig auch in den Induktor ein stärkerer Strom von ungefähr 18 Amp. geschickt. Es ergab sich in der Tat, daß die ozonisierenden Strahlen vollkommen abgeschnitten waren. Bei einer Ozonisierung von 0,1 Proz.²⁾ war in 4 Min. gar keine Einwirkung zu erkennen; bei 0,5 Proz. zeigte sich innerhalb 10 Min. bereits eine deutliche desozonisierende Wirkung. Danach ist die Wellenlänge der ozonisierenden Strahlen kleiner als $200\ \mu\mu$. Wir erhalten also das Resultat, daß die ultraviolette Strahlung auf Sauerstoff-Ozon je nach der Wellenlänge ozonbildend bez. -zerstörend wirkt. In Hinblick auf die Theorie der photochemischen Wirkungen sei auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht.

Läßt man die ozonisierenden Strahlen durch Kalkspat absorbieren und bestimmt den zeitlichen Verlauf der Wirkung der desozonisierenden Strahlen auf Ozon, so kann man aus diesem, wie bekannt, Aufschluß über die Natur der Reaktion, ob monomolekular oder bimolekular erhalten. Der Versuch gab indessen kein unzweideutiges Resultat, da infolge der Dimensionen des Quarzgefäßes bei höheren Konzentrationen sämtliche Strahlung absorbiert wurde, während bei niedriger ein Teil hindurchgelassen wurde.³⁾

1) H. Kreusler, Ann. d. Phys. 6. p. 419. 1901.

2) Bei der Ozonisierung 0 wurde kein Versuch gemacht.

3) Zahlenwerte vgl. Dissertation p. 16.

§ 8. Es wurde weiterhin versucht, eine Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes der ozonisierenden und desozonisierenden Wirkung von der Temperatur festzustellen. Hierzu befand sich der Apparat auch während der Belichtung in einem Wasserbade.

Die Versuche wurden in der Art angestellt, daß reiner Sauerstoff bei 20° so lange belichtet wurde, bis der Gleichgewichtszustand erreicht war; dann wurde auf 54° erwärmt und wieder weiter belichtet, bis annähernd das Gleichgewicht eingetreten war; dann wurde noch einmal bei 40° weiter belichtet. Das Gleichgewicht wurde bei 20° bei 3,4 Proz. erreicht; bei 54° ging der Gleichgewichtszustand auf 2,7 Proz. zurück, während es sich bei 40° auf ungefähr 3,15 Proz. einstellte. Bei höherer Temperatur liegt also der Gleichgewichtszustand bei einem niedrigeren Ozongehalte. Der Abfall von dem Werte bei 40° zu dem bei 54° ist größer als der von 20° bis zu 40° . Die spontane Desozonisierung war in dem Apparate so klein, daß sie auch bei 54° nicht merklich störte.

Bemerkenswert ist, daß das Gleichgewicht bei 20° erst bei 3,4 Proz. erreicht wurde, während es bei den Versuchen des § 6 bei ungefähr derselben Temperatur bei 2,2 Proz. lag. Bereits in § 6 ist aber darauf hingewiesen worden, daß die angegebenen Zahlen sehr relativer Natur sind, von der Beschaffenheit des Funkenlichtes, des Quarzglases und anderem abhängen. Eine Veränderung der Durchlässigkeit des Quarzglases kann z. B. bei den vorliegenden Versuchen leicht durch ein sehr intensives Glühen hervorgerufen worden sein, welches mit dem Quarzapparate zwischen beiden Versuchsreihen vorgenommen wurde.

§ 9. Die spontane Desozonisierung nimmt mit der Temperatur schnell zu; das Ozonmolekül ist deswegen bei höherer Temperatur viel mehr zum Zerfall disponiert; die Einwirkung durch das Licht wird daher leichter vonstatten gehen. Man kann deshalb vermuten, daß die Erhöhung der spontanen Desozonisierung an dem niedrigeren Gleichgewichtszustand bei höherer Temperatur beteiligt ist. Dies kann nachgewiesen werden, wenn bei konstanter Temperatur die spontane Desozonisierung erhöht wird und auf eine Verschiebung des Gleich-

gewichtszustandes unter dem Einflusse des Lichtes geachtet wird. Zufällig gelang es, der Füllung des Apparates, mit der im vorigen Paragraphen gearbeitet wurde und die eine sehr kleine spontane Desozonisierung gezeigt hatte, eine große spontane Desozonisierung dadurch zu erteilen, daß man die stillen Entladungen eines Induktoriums auf sie wirken ließ. Durch die stille Entladung wurde eine Ozonisierung von 9 Proz. erreicht, dieselbe ging aber darauf in 22 Stunden auf 3,8 Proz. herunter. Als jetzt das ultraviolette Licht wirken gelassen wurde, ergab sich ein Gleichgewichtszustand bei 2,1 Proz. Bevor derselbe Gasinhalt die hohe spontane Desozonisierung hatte, lag der Gleichgewichtszustand bei 3,4 Proz. Es zeigt sich also, daß auch die Größe der spontanen Desozonisierung auf den Gleichgewichtszustand unter der Wirkung des Lichtes von Einfluß ist. Die Erniedrigung desselben durch Erhöhung der Temperatur wird wenigstens zum Teil dadurch verursacht sein. Zu bemerken ist, daß während der Dauer der Bestrahlung die spontane Desozonisierung immer zu vernachlässigen war, daß es hier nur auf die absolute Größe der spontanen Desozonisierung ankommt.

II.

§ 10. Wie in den vorangehenden Paragraphen gezeigt, kann man bei Sauerstoff und Ozon qualitativ gleiche chemische Wirkungen wie bei der stillen elektrischen Entladung auch durch kurzweilige ultraviolette Strahlung hervorrufen. Diese Untersuchungen waren zu dem Zwecke ausgeführt worden, zur Erklärung der Wirkungsweise der stillen Entladung auch die chemischen Wirkungen des dabei auftretenden, zum Teil wenigstens ultravioletten Lichtes heranzuziehen. Es lag nun nahe, auch in anderen Fälle, wo die stille Entladung chemische Wirkungen hervorbringt, ein Mitwirken der ultravioletten Strahlung zu vermuten. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die Einwirkung ultravioletter Strahlung auf Ammoniak, Stickoxyd und Stickoxydul untersucht und chemische Wirkungen auf diese Gase gefunden, die den Reaktionen der stillen Entladung entsprachen.

§ 11. Zum Nachweise der chemischen Umwandlungen der untersuchten Gase diene, wie beim Ozon, die Volumveränderung, die in einem, nach der Differentialmethode des § 2 konstruierten

Apparate bestimmt wurde. Ein Reaktionsgefäß *R* und ein nahe volumgleiches Hilfsgefäß *H* waren durch eine U-förmige Kapillare verbunden, in der sich Quecksilber oder Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit befand. Auf das Reaktionsgefäß *R* war eine 1,5 mm dicke, planparallele Platte aus kristallinischem Quarz gekittet, durch welche bei den Versuchen das Licht einer Funkenstrecke fiel, die sich in 10 mm Entfernung von der Quarzplatte befand. Die Elektroden waren meistens Zink und Aluminium, der Induktor des § 3 wurde mit 16–20 Amp. gespeist. Durch die Funkenstrecke wurde wieder ein kräftiger Luftstrom geblasen, wodurch einerseits die Intensität der Funken bedeutend gesteigert, andererseits die Erwärmung der Quarzplatte sehr eingeschränkt wurde. Die Differenz der beiden Kuppen der Sperrflüssigkeit in der Kapillaren wurde mit einem Kathetometer beobachtet; vor jeder Ablesung wurden die beiden Gefäße *R* und *H* in ein Wasserbad gebracht. Die Berechnung der Zersetzung geschah nach einer der im § 2 angegebenen analogen Formeln.

§ 12. Das Ammoniak wurde aus Chlorammonium und Calciumoxyd dargestellt und durch eine lange Röhre mit Natronkalk getrocknet. Als Sperrflüssigkeit in der Kapillaren diente Quecksilber. Ließ man das Funkenlicht wirken, so sank das Quecksilber in dem Schenkel der Kapillaren, der dem Reaktionsgefäß zugekehrt war, und zwar in einer Minute um ungefähr 0,4 mm, was einer Zersetzung von 0,14 Proz. Ammoniak in einer Minute entspricht. Nach einer Einwirkung von 80 Min., nach der bereits 11 Proz. Ammoniak zersetzt waren, hatte die Geschwindigkeit der Zersetzung nicht merklich abgenommen. Eine Zersetzung des Ammoniaks in seine Bestandteile unter Volumvermehrung findet auch bei der stillen Entladung statt.

Unter einer Glimmerplatte, die das ultraviolette Licht absorbiert, blieb die Wirkung bis auf einen kleinen, schwer bestimmbaren Rest aus.

In einem anders konstruierten Apparate, bei dem die Druckänderung durch ein kleines, empfindliches Manometer bestimmt wurde, konnte ferner nachgewiesen werden, daß auch das Licht einer Geissleröhre zersetzend auf Ammoniak wirkt. Die mit einer Flußspatplatte verschlossene Geißleröhre war

bei diesen Versuchen direkt mit der Flußspatplatte auf das Ammoniak enthaltende Reaktionsgefäß gekittet, so daß das Licht nur die Flußspatplatte zu durchsetzen hatte.

§ 13. In dem zur Zersetzung des Ammoniaks benutzten Apparate wurde auch die Einwirkung des Lichtes auf Stickoxyd nachgewiesen. Stickoxyd wurde dargestellt aus mit Natriumnitrit versetzter Schwefelsäure, die über Quecksilber gegossen wurde. Das auf diese Weise hergestellte sehr reine Gas wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet. Als Sperrflüssigkeit in der Kapillaren diente Schwefelsäure. Die Anordnung des Funkenlichtes war die gleiche wie im vorigen Paragraphen.

Ließ man das Funkenlicht wirken, so stieg die Schwefelsäure in dem dem Reaktionsgefäß zugekehrten Schenkel der Kapillaren, eine Volumverminderung anzeigend. Das Steigen betrug ungefähr 1—2 mm in der Minute; nach 45 Min. Einwirkung war die Geschwindigkeit der Zersetzung auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ der anfänglichen gesunken. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war ziemlich unregelmäßig, wahrscheinlich, weil die Zersetzungsprodukte in dem Reaktionsgefäße nicht durchmischt waren; auch werden dieselben wohl von der Schwefelsäure teilweise absorbiert. Auf eine Berechnung der zersetzten Menge wurde daher verzichtet. Unter einer Glimmerplatte blieb die Wirkung fast vollständig aus.

Auf die gleiche Weise hergestelltes Stickoxyd wurde auch der Einwirkung der stillen Entladung in einem Differentialapparate unterworfen. Auch hier wurde eine schnelle Zersetzung unter Volumverminderung gefunden. Nach Berthelot¹⁾ zersetzt sich Stickoxyd unter der Einwirkung der stillen Entladung in Sauerstoff und Stickoxydul. Auch diese Zersetzung findet unter Volumverminderung statt. Wahrscheinlich entspricht also auch die unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes gefundene Volumverminderung der gleichen Reaktion.

§ 14. Stickoxydul wurde dargestellt aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat und durch Eisenvitriollösung, Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet. Die Sperrflüssigkeit in der Kapillaren war wieder Schwefelsäure.

Es ergab sich unter der Wirkung des Funkenlichtes ein

1) Berthelot, Compt. rend. 82. p. 1360. 1876.

Sinken der Schwefelsäure in dem dem Reaktionsgefäße zu-gekehrten Schenkel der Kapillaren von ungefähr 3 mm in der Minute; nach 90 Min. Einwirkung des Lichtes war die Geschwindigkeit der Zersetzung auf ungefähr $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der anfänglichen gesunken. Die ultraviolette Strahlung wirkte also unter Volumvermehrung zersetzend. Unter einer Glimmerplatte blieb die Wirkung fast vollständig aus. Wurde Stickoxydul in einem Differentialapparate der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unterworfen, so zeigte sich gleichfalls eine schnelle Zersetzung unter Volumvermehrung. Auch traten sowohl bei der stillen Entladung wie unter der Wirkung der ultravioletten Strahlung gelbbraune Dämpfe auf, die spektroskopisch als Stickstoffdioxyd nachgewiesen wurden. Es scheint auch hier unter der Wirkung des ultravioletten Lichtes dieselbe Reaktion vor sich zu gehen, wie bei der stillen elektrischen Entladung.

§ 15. Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit sind folgende:

I. 1. Der Nachweis einer desozonisierenden Wirkung kurzweilliger ultravioletter Strahlung und die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes dieser Wirkung mit der schon bekannten ozonisierenden (§§ 2—6). 2. Die Bestimmung der ungefähren Wellenlänge der desozonisierenden Strahlen durch Absorptionsversuche (§ 5 und § 7); Strahlen unter $200 \mu\mu$ wirken ozonbildend, Strahlen von den Wellenlängen der Ozonabsorption um $257 \mu\mu$ ozonzerstörend. 3. Die Bestimmung der Abhängigkeit derselben Wirkung von der Temperatur und spontanen Desozonisierung (§§ 8—9).

II. Der Nachweis, daß kurzweilige ultraviolette Strahlung

1. Ammoniak, 2. Stickoxyd, 3. Stickoxydul zersetzt (§§ 11—14).

Nachdem so in mehreren Fällen ein Zusammengehen der chemischen Wirkungen der stillen Entladung mit denen ultravioletter Strahlung nachgewiesen ist, steht zu erwarten, daß auch in anderen Fällen, in denen die stille Entladung chemische Wirkungen ausübt, die gleiche Erscheinung durch das ultraviolette Licht hervorgerufen wird. Die chemischen Wirkungen der stillen Entladung sind äußerst mannigfaltige. Fast alle Gase und Gasgemische, die nur einer chemischen Reaktion fähig sind, erfahren durch dieselbe eine Veränderung. Wenn

also der Zusammenhang zwischen den Wirkungen der stillen Entladung und denen der ultravioletten Strahlen ein tatsächlicher ist, dürfte die Kenntnis der photochemischen Erscheinungen eine beträchtliche Erweiterung erfahren. Bei dahin zielenden Versuchen ist zu beachten, daß die Strahlen von den betreffenden Gasen absorbiert werden müssen und sehr viele Gase erst im äußersten Ultraviolett absorbieren. Es wird also die Verwendung von ultraviolett-durchlässigstem Material zum Abschluß der Gase (Flußspat) bei solchen Versuchen Bedingung sein.

Auch an dieser Stelle möchte ich der angenehmen Pflicht nachkommen, Hrn. Präsidenten Warburg für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Anteilnahme am Verlaufe derselben meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Juni 1906.)

8. Bemerkung
zu der Arbeit von Hrn. J. Zenneck: Der
Quecksilberstrahlunterbrecher als Umschalter;
von H. Boas.

Im 8. Heft der Annalen hat Hr. Prof. Zenneck eine Änderung meines Quecksilberturbinenunterbrechers angegeben, mittels deren er den Unterbrecher als Umschalter benutzt, um damit nach bekannten sechsmetrischen Methoden Untersuchungen anstellen zu können.

Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß die von Hrn. Prof. Zenneck beschriebene Anordnung von mir bereits im Jahre 1898 angewandt und in den Werkstätten der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft hergestellt worden ist. Veröffentlicht habe ich diese Konstruktion in meiner Arbeit über „Verfahren und Apparate zur Erzeugung stereoskopischer Röntgenbilder auf dem Lenchtschirm“, vorgetragen in der Sitzung vom 16. Februar 1900 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. In jener Arbeit ist ein Unterbrecher beschrieben, der genau nach der von Hrn. Prof. Zenneck angegebenen Methode eingerichtet war, d. h. der Unterbrecher besaß zwei voneinander isolierte Segmentringe, von denen jeder mit einer besonderen Ableitung versehen war. Denn die normale Form des Unterbrechers, wie sie für gewöhnliche Arbeiten zur Verwendung gelangt, besitzt einen Segmentring mit zwei einander gegenüberliegenden Zähnen. Die Unterbrecherform, die Hr. Prof. Zenneck beschreibt, ist aber eine Spezialform, wie sie ausschließlich für drahtlose Telegraphie zur Anwendung kommt. Diese Ausführung besitzt nur einen, und zwar um einen kleinen Teil des Umfangs herumlaufenden Zahn. Sie gibt somit bei jeder Umdrehung des Strahlrohres nur einen Stromschluß und eine Unterbrechung, während die normale Form zwei Stromschlüsse und zwei Unterbrechungen gibt. Infolgedessen besitzen auch die von mir angegebenen Ringe je zwei Zähne, die, wie auf p. 5 meiner Abhandlung ersichtlich, ineinander eingreifen.

Die ersten Segmentringe dieser Art habe ich ebenfalls zu secohmetrischen Untersuchungen herstellen lassen und habe sie erst später zur Erzeugung stereoskopischer Röntgenbilder verwendet. Da Hr. Zenneck bei dieser Gelegenheit auch der unangenehmen Eigenschaft des Alkohols Erwähnung tut und statt dessen Petroleum empfiehlt, so möchte ich dazu bemerken, daß die Petroleumfüllung wie gewöhnlich den Nachteil hat, mit dem Quecksilber infolge des Verbrennungsvorganges einen zähen Schlamm zu bilden, der sich nachher sehr schlecht wieder zersetzen läßt, wozu noch der Umstand kommt, daß das Petroleum infolge der Explosionsvorgänge unter Ausscheidung von Kohle- und Wasserstoffgas in höhersiedenden Kohlewasserstoff übergeführt wird. Dagegen arbeitet der Unterbrecher für Meßzwecke mit Gasfüllung ausgezeichnet, wofern er mit Wasserstoffgas angefüllt wird. Die gewöhnlich in Unterbrechern verwendete Zentrifuge hat aber den Nachteil, daß sie bei Gasfüllung erst bei sehr hoher Tourenzahl ansaugt. Für diesen Fall habe ich besondere Steigerohre herstellen lassen, in die innen ein Gewinde derartig eingeschnitten war, daß das Quecksilber infolge seiner Trägheit durch die Reibung in dem Gewindegange in die Höhe gehoben wird. Am zweckmäßigsten ist es, unter Zwischenschaltung eines Druckreduzierventils den Unterbrecher direkt mit einer Wasserstoffflasche zu verbinden. Die Unterbrechung erfolgt in reinem Wasserstoffgase rapider als in jeder Flüssigkeit und zudem noch ganz geräuschlos.

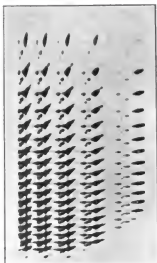
Endlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß ich in meiner eigenen Liste meinen neuen Unterbrecher mit intermittierendem Strahl, der vor meinem älteren Turbinenunterbrecher manchen Vorteil aufweist, ebenfalls derartig einrichte, daß bei jeder einzelnen Umdrehung mehrere Kontaktstellen bei beliebiger Phasenverschiebung gegeneinander unterbrochen werden können. Mit dieser Einrichtung ist selbstverständlich genau derselbe Zweck wie mit dem Turbinenunterbrecher und dem doppelten Segmentring zu erreichen.

(Eingegangen 6. Juli 1906.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Nr. II.
Hg $\lambda = 546,1 \mu\mu$ (Platten C u. D).



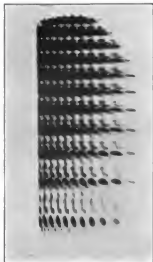
Nr. IV.
Hg $\lambda = 546,1 \mu\mu$ (Platten B u. C).



Nr. I.
Hg $\lambda = 435,9 \mu\mu$ (Platten C u. D).



Nr. III.
Hg $\lambda = 546,1 \mu\mu$ (Platten A u. B).



E. Gehrcke u. O. von Baeyer.

Hg Nr. VI. (Platten C u. D),
 $\lambda = 546,1 \mu\mu$ im Magnetfeld 5000 Gauss \perp zu den
 Kraftlinien; mittlere Komponente des Triplets.



Bi Nr. VIII.
 $\lambda = 472,2 \mu\mu$ (Platten C u. D).



Hg Nr. V. (Platten C u. D),
 $\lambda = 579,0 \mu\mu$.
 $\lambda = 576,9 \mu\mu$.
 $\lambda = 579,0 \mu\mu$.



Zn Nr. VII.
 $\lambda = 481,0 \mu\mu$ (Platten C u. D).

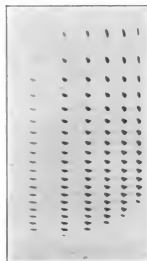




Fig. 4

Fig. 3

Fig. 2

Fig. 1







Fig. 1.



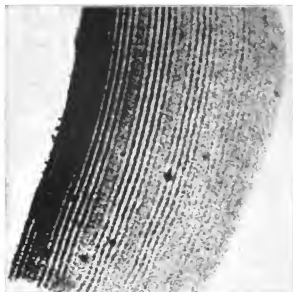
Fig. 2.



Fig. 3.

R. Kuch u. T. Retschinsky.





Aus: H. Lehmann, Direkte Farbenphotographie.

Schnitt durch eine spektrale synchrone Mischfarbenaufnahme

($\lambda_2 = 563$, $\lambda_1 = 482 \mu\mu$).

10300fache Vergrößerung des Abstandes der Zenkerschen Blättchen.

H. Lehmann.



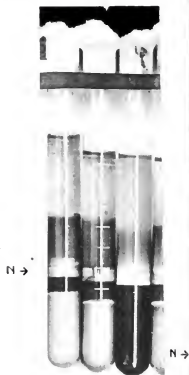


Fig. 1.

Fig. 1. Unten $\frac{1}{2}$ n. AgNO_3 , oben n. NaCl .

Die AgCl -Schichten wachsen somit von oben nach unten, was man an dem Hellerwerden der unteren Schichten erkennt.



Fig. 2.

Fig. 2. Unten $\frac{1}{2}$ n. AgNO_3 , oben $\frac{1}{2}$ n. NaCl . Die dünne Niederschlagsmembran von AgCl ist 5 Tage alt und wächst nach keiner Richtung weiter.

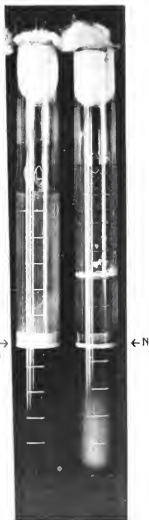


Fig. 3.

Fig. 3. Unten $\frac{1}{2}$ n. AgNO_3 , oben $\frac{1}{2}$ n. BaCl_2 , letztere hat höhern osmotischen Druck, daher wächst die AgCl -Membran nach unten. Durch Belichtung ist die obere in 2 Tagen entstandene Schicht geschwärzt und hebt sich die am 3. Tage gewachsene untere Schicht weiß von der ersten ab.

Niederschlagsmembranen in Gelatine (N = Niederschlagsmembran).

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED
LOAN DEPT.

RENEWALS ONLY—TEL. NO. 642-3403

This book is due on the last date stamped below, or
on the date to which renewed.

Renewed books are subject to immediate recall.

MAY 1 1969 8 7

RECEIVED

APR 20 '69 4 PM

LOAN DEPT.

NOV 6 1974 # 1

REC'D CIRC DEPT

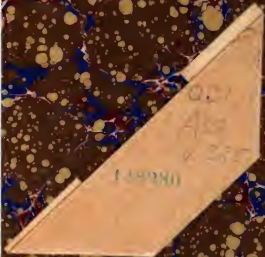
MAY 12 1969

OCT 10 1975 6 1

REC. CIRC OCT 2

LD 21A-40m-2, '69
(J6057a10)476-A-32

General Library
University of California
Berkeley



LIBRARY

